

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas.



**TESIS DOCTORAL**

**Modificaciones, por tratamientos térmicos, de propiedades  
de superficie y de estructura cristalina en xerogeles de Zr O<sub>2</sub>**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Luisa Veiga Blanco**

**Madrid, 2015**

VEI  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 219

SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



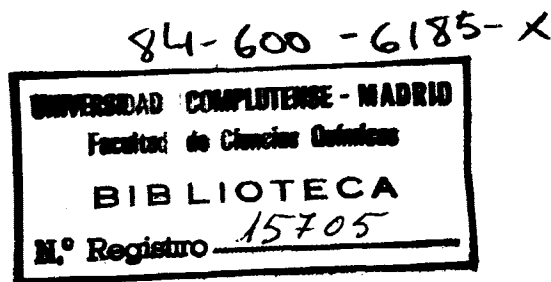
5303529286

MODIFICACIONES, POR TRATAMIENTOS  
TERMICOS, DE PROPIEDADES DE  
SUPERFICIE Y DE ESTRUCTURA  
CRISTALINA EN XEROGELES DE  $Zr O_2$

TESIS DOCTORAL

por

MARIA LUISA VEIGA BLANCO



Publicaciones de la Facultad de Ciencias  
MADRID, 1975

A mis padres

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Química Inorgánica "ELHUYAR" del C.S.I.C., a cuyo director, Profesor Gutierrez Rios, expreso mi mayor agradecimiento por su constante guía y estímulo en el arduo camino de la investigación científica.

Así mismo, quiero manifestar mi gratitud al Dr. D. Andrés Mata Arjona, Director de esta Tesis, por sus valiosas sugerencias en la elección del tema, sus orientaciones en el desarrollo del mismo y su inestimable ayuda en la discusión de los resultados que han hecho posible este trabajo.

Igualmente valiosa ha sido la colaboración del Dr. D. Miguel A. Gayoso Andrade, Catedrático de Química Inorgánica, en la interpretación de los resultados, y la de María Vallet Regi, M<sup>a</sup> José Torralvo Fernández, Miguel A. Alario Franco y Carlos Otero Arcan en diferentes aspectos de la presente Tesis.

Este trabajo ha sido subvencionado por el C.S.I.C.



## INDICE

	<u>Página</u>
I: INTRODUCCION .....	11
II: METODOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS .....	17
1. Preparación de las muestras .....	19
a) Preparación del Oxido de Circonio .....	19
b) Tratamientos térmicos .....	21
2. Análisis químico .....	26
a) Análisis de impurezas .....	27
3. Difracción de Rayos X .....	28
4. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial .....	32
5. Espectroscopia en el Infrarrojo .....	39
III: EVOLUCION DE LA TEXTURA DEL $ZrO_2 \cdot nH_2O$ DURANTE LA DESHIDRATACION .....	48
1. Determinación de la superficie específica a partir de la isoterma de adsorción de Nitrógeno .....	45
a) Principio del método .....	45
b) Aparato de adsorción .....	78
c) Modo de operar .....	50
c <sub>1</sub> ) Calibrado previo .....	50
c <sub>2</sub> ) Determinación del "volumen muerto" .....	50
c <sub>3</sub> ) Cálculo de los resultados .....	51
d) Límite de error en las medidas de superficie .....	70
e) Resultados .....	78
2. Determinación de la distribución de volumen de poros a partir de las isoter- mas de adsorción-desorción .....	89
a) Principio del método .....	89
b) Técnica experimental y modo de operar...	94
c) Corrección de la no idealidad del Nitrógeno a bajas temperaturas .....	95

	<u>Página</u>
d) Forma de la isoterma y cálculo de la distribución del volumen de poros por el método PIERCE .....	103
e) Resultados .....	137
IV: ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATACION DEL $ZrO_2 \cdot nH_2O$ .....	141
1. Cinética del proceso de deshidratación ....	143
a) Principio del método .....	143
b) Método de cálculo .....	147
c) Resultados .....	152
V: DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	153
1. Caracterización de los materiales preparados .....	155
a) Composición química y estructura cristalina .....	155
b) Efectos térmicos y cambios de fase .....	163
2. Evolución de la textura de los xerogeles del óxido de circonio con el tratamiento térmico .....	166
a) Superficie específica .....	166
b) Distribución de radios de poros .....	172
c) Mecanismo de la alteración de la textura de los xerogeles .....	178
VI: CONCLUSIONES .....	185
VII: BIBLIOGRAFIA .....	191

## **I. INTRODUCCION**





Uno de los fines que se persigue en el presente trabajo es el de determinar las condiciones de preparación y tratamiento térmico que conducen a óxidos de elevada superficie específica susceptibles de ser utilizados como catalizadores de contacto, pigmentes, soportes, etc.

En los procesos de catálisis de contacto, en general, la índole de centros activos condiciona el comportamiento cualitativo del catalizador, mientras que la textura y extensión del área superficial determinan su comportamiento cuantitativo.

RIESS (1952) y SCHALAFFER (1957) entre otros, han mostrado que el tratamiento térmico prolongado de los catalizadores a base de sílice o sílice-alúmina, ocasiona la pérdida gradual de su superficie específica y altera su textura irreversiblemente en mayor o menor grado, según el rigor del tratamiento, conduciendo, finalmente, a su inactivación.

El proceso de desactivación es un fenómeno complejo cuyo mecanismo solo ha podido ser establecido en un cierto número de casos. Se sabe hoy, sin embargo, que en el transcurso de la sinterización desempeña un papel importante la naturaleza y abundancia de efectos reticulares y los procesos de difusión atómicas.

Por otra parte, los procesos de formación y crecimiento de núcleos durante las transformaciones de fase del material original, pueden ejercer una influencia notable en la generación y desarrollo del área superficial.

El estudio del óxido de circonio presenta un gran interés tanto desde el punto de vista teórico como por lo que respecta a sus aplicaciones en distintos sectores de la técnica.

La influencia del medio reaccional en la textura de los geles de  $ZrO_2$  afecta sensiblemente a las propiedades de dichos geles, posiblemente, debido a la variable cantidad de agua que retiene el precipitado, que depende de las condiciones de preparación del mismo. El método usual de preparación de óxidos activos consiste en precipitar un hidróxido en el seno de un disolvente adecuado, y después de eliminar los productos secundarios de la reacción, por lavado, evacuar el disolvente para lograr el sólido seco. Esta operación se realiza, por lo general, mediante evaporación del disolvente a la temperatura ambiente, bajo presión reducida, o por calentamiento del gel a la presión atmosférica. La textura de los xerogeles obtenidos por estos procedimientos se altera durante el proceso de eliminación del disolvente debido al establecimiento en el interior de los poros del sólido en una interfase líquido-gas que ejerce sobre el gel una presión considerable debida a la tensión superficial del líquido que los impregna. Se ha podido demostrar que en ciertos sistemas el volumen de poros del gel aumenta cuando la tensión superficial del disolvente disminuye. Este inconveniente puede evitarse, como ha demostrado MISTLER, eliminando la interfase líquido-vapor en el interior de los capilares del sólido desecando éste en condiciones hipercríticas. El disolvente empleado en esta operación no puede ser el agua, pues en las condiciones de evacuación de la misma en autoclave, a elevada presión y temperatura, disuelve el hidróxido metálico, dando lugar posteriormente a la precipitación del hidróxido en forma cristalina con destrucción más o menos extensa de su textura porosa. El primer paso a dar, consiste, por consiguiente, en la sustitución del agua por un disolvente orgánico antes de proceder al secado en autoclave. Existe igualmente la posibilidad, para evitar la sustitución del disolvente, de efectuar la precipitación del gel inorgánico en el seno de un disolvente orgánico. Este método

ha sido empleado para preparar alúminas microporosas sin necesidad de eliminar ulteriormente el disolvente en condiciones hipercríticas, con buenos resultados por lo que a la textura del sólido se refiere. En estas condiciones se obtiene un xerogel en lugar del aerogel que resultaría del tratamiento del hidrogel en autoclave.

El óxido de circonio se utiliza como refractorio por su elevado punto de fusión y el estudio de sus propiedades y comportamiento pone de manifiesto, entre otros, dos hechos cuyo esclarecimiento presenta realmente interés. Uno de ellos es la pérdida de sus propiedades aislantes a elevadas temperaturas que ha sido relacionado por WAGNER y HUND con la formación de cristales mixtos análogos a los de  $Y_2O_3$ . Otro aspecto interesante es el estudio de las transformaciones microcristalinas del  $ZrO_2$  y de los factores que pueden modificar cinéticamente dichos procesos. Debido a estos fenómenos de recristalización, los cambios de temperatura pueden hacer aparecer tensiones en la red del  $ZrO_2$  que conducen frecuentemente a la rotura de los utensilios cerámicos fabricados con el óxido. La producción de  $ZrO_2$  cúbico a temperaturas del orden de  $300^\circ C$  reviste un interés teórico y práctico considerable y la vía hidrotermal es un camino adecuado para ello.

En el transcurso de este estudio nos hemos servido de varias técnicas experimentales, y fundamentalmente de las de adsorción de gases a bajas temperaturas, difracción de Rayos X, espectroscopía en el infrarrojo y análisis termogravimétrico y térmico diferencial.



## II. METODOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS



## II.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

### II.1.a. Preparación del óxido de circonio.

Se han preparado dos series de muestras: En la primera de ellas, se partió de  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  que ha sido hidrolizado tanto en agua pura, como en el seno de diferentes alcoholes como medio reaccional. En la segunda serie se ha utilizado como material de partida diferentes alcohóxidos de circonio que fueron hidrolizados en condiciones bien determinadas.

#### Serie A: Método

Muestra A-1: 50 g. de  $\text{ZrCl}_4$  se pusieron en contacto con 35 c.c de agua en un matraz a la  $t^a$  ambiente. A la suspensión de  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  formada se le añadió a continuación una disolución de amoníaco 1:1 hasta reacción completa. El precipitado de óxido de circonio hidratado se separó de las aguas madres por centrifugación y después de lavarle abundantemente con agua destilada se sometió a un proceso de dialización para eliminar los cloruros. Finalmente se filtró, se dejó secar sobre cloruro cálcico en un desecador bajo vacío y se tamizó, utilizándose la fracción comprendida entre 0,50 y 0,08 mm.

Muestra A-2: Se preparó análogamente a la anterior, pero utilizando como medio reaccional propanol-normal.

Muestra A-3: Se operó de igual forma empleando en este caso, butanol-normal como medio de reacción.



Serie B: Método

Las muestras de esta serie se prepararon todas por hidrólisis controlada de los alcoholóxidos de circonio. Los alcoholóxidos fueron suministrados por la firma "Dynamit Nobel" con las siguientes especificaciones:

	<u>Estado</u>	<u>Densidad</u>	<u>T.F.(°C)</u>	<u>T.E.(°C)</u>
Tetrapropóxido de circonio	Líquido pardo	1,040 a 20°C	-70	1455-1460
Tetrabutóxido de Circonio	Líquido pardo	1,050 a 20°C	-70	1460-1475

**Muestra B-1:** Se preparó hidrolizando 50 c.c. de tetrapropilcirconato-normal con la cantidad estequiométrica de agua. El proceso se realizó con agitación constante y a temperatura ambiente. La disolución obtenida se mantuvo a reflujo en baño de vapor durante seis horas. El precipitado se separó por centrifugación y después de lavarle abundantemente con agua destilada se dejó secar durante treinta días sobre  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  en vacío. A continuación se molió y tamizó, utilizándose la fracción comprendida entre 0,50 y 0,08 mm.

**Muestra B-2:** Se operó de igual forma que en el caso anterior pero utilizando como producto de partida tetrabutylcirconato-normal.

**Muestra B-3:** Ha sido preparada análogamente a la B-1, utilizando como medio reaccional propanol-normal.

**Muestra B-4:** Se preparó de la misma forma que la B-2, empleando como medio reaccional butanol-normal.

### II.1.b. Tratamientos térmicos

Técnica experimental para el tratamiento de los xerogeles:

El dispositivo que se ha utilizado para este fin consta de una línea de vacío y un sistema de calefacción, acoplado de forma que permite realizar el tratamiento de las muestras bajo vacío a diferentes temperaturas.

La evacuación del sistema se consigue mediante una bomba rotatoria de paletas y una difusora de mercurio. Como instrumento de medida de la presión utilizamos un manómetro McLeod.

Para el tratamiento térmico de los xerogeles se ha empleado una batería de cuatro hornos cilíndricos, de seis centímetros de diámetro interior, calentados mediante resistencias y dispuestos de tal manera que puedan desplazarse verticalmente a lo largo de dos guías paralelas fijadas en un bastidor metálico. La potencia de los hornos ha sido calculada de manera que permitiese a éstos alcanzar rápidamente la temperatura de régimen sin riesgo para el material.

La regulación de la temperatura se realiza automáticamente mediante un termómetro de contacto asistido por un relai electrónico hasta los 250°C, y por encima de esta temperatura con ayuda de un regulador electromecánico mandado por un termopar níquel-níquelcromo.

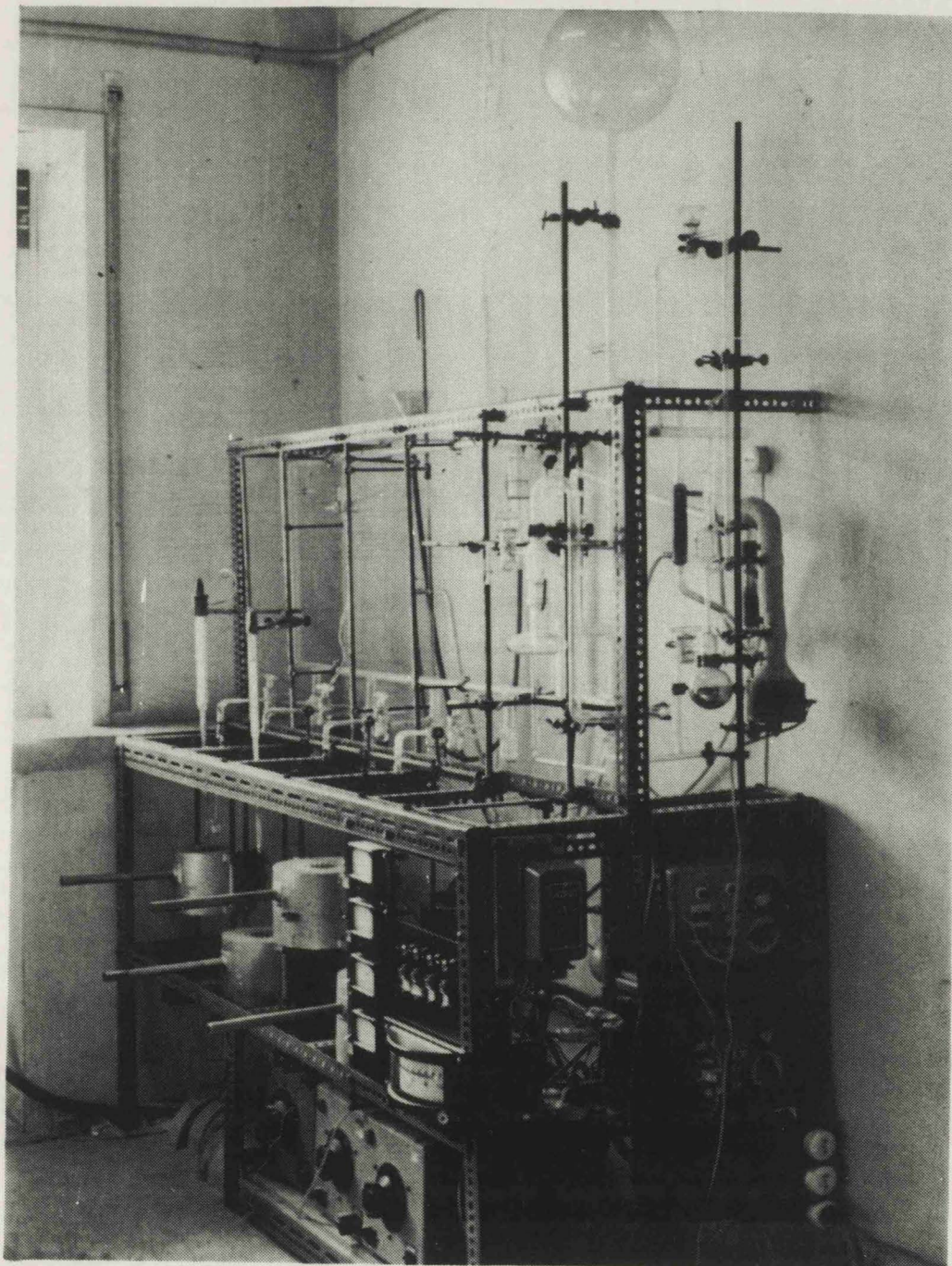
En la figura 1 se representan los esquemas de los circuitos de regulación y en la figura 2 se muestra una fotografía del aparato.

Los termopares utilizados (níquel-níquelcromo se

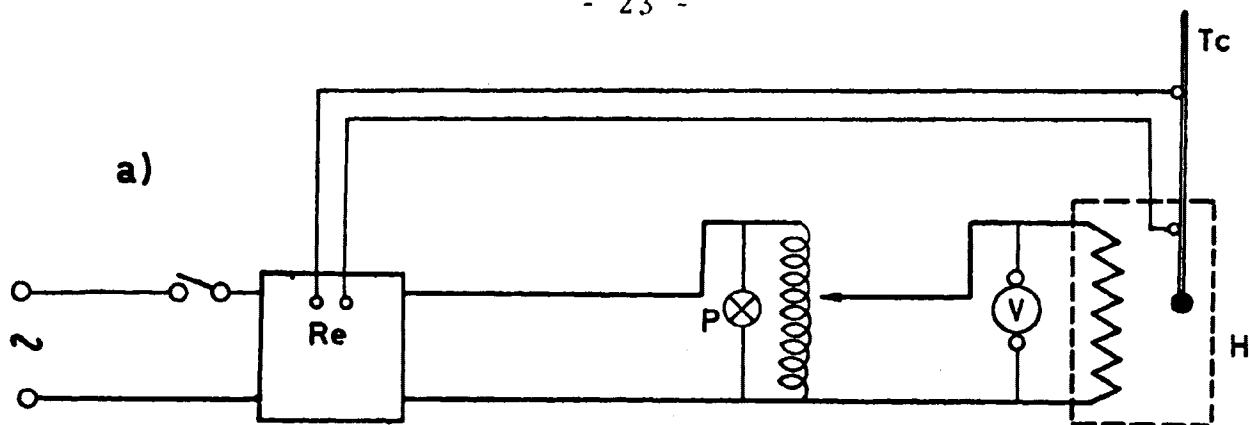
gún normas DIN) se calibraron previamente por el método de los puntos de solidificación, tomando como puntos fijos los del estaño (231,9°C) y de la plata (960,8°C).

Los tratamientos térmicos se realizaron tanto al aire como a vacío por periodos acumulativos de dos horas sobre muestras independientes de los diferentes materiales preparados.

En las Tablas I y II figura la notación de las muestras utilizadas en éste trabajo, en la que se incluye la temperatura del tratamiento térmico a que han sido sometidas en cada caso.







$R_e$  = Relais electrónico  
 $T_c$  = Termómetro de contacto  
 $C$  = Contactor  
 $B$  = Bobina  
 $R$  = Regulador electrónico  
 $T$  = Termopar  
 $H$  = Horno  
 $P$  = Piloto  
 $V$  = Voltímetro  
 $F$  = Fusible

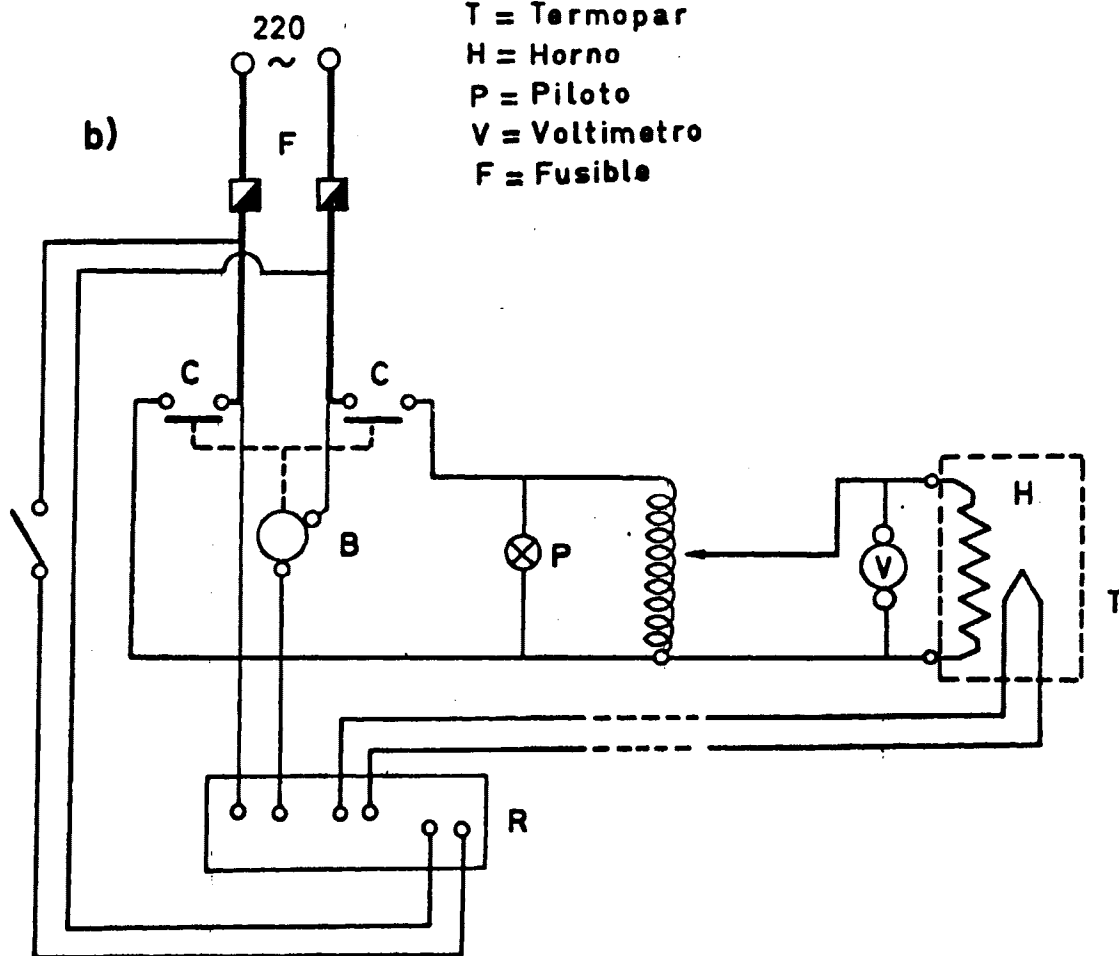


Figura 2.- Vista general de la técnica experimental utilizada en el tratamiento de las muestras.

TABLA I

Tratamientos térmicos efectuados sobre las muestras de la serie A

<u>Muestra</u>			<u>Temperaturas (°C)</u>							
			25	105	200	250	300	350	400	450
A-1	tratada al aire	:	A-1 <sub>25</sub>	A-1 <sub>105</sub>	A-1 <sub>200</sub>	A-1 <sub>250</sub>	A-1 <sub>300</sub>	A-1 <sub>350</sub>	A-1 <sub>400</sub>	A-1 <sub>450</sub>
A-2	" " "	:	A-2 <sub>25</sub>	A-2 <sub>105</sub>	A-2 <sub>200</sub>	A-2 <sub>250</sub>	A-2 <sub>300</sub>	A-2 <sub>350</sub>	A-2 <sub>400</sub>	A-2 <sub>450</sub>
A-3	" " "	:	A-3 <sub>25</sub>	A-3 <sub>105</sub>	A-3 <sub>200</sub>	A-3 <sub>250</sub>	A-3 <sub>300</sub>	A-3 <sub>350</sub>	A-3 <sub>400</sub>	A-3 <sub>450</sub>
A-1	tratada bajo vacío:		A-1 <sub>25</sub>	A-1 <sub>105</sub>	A-1 <sub>200</sub>	A-1 <sub>250</sub>	A-1 <sub>300</sub>	A-1 <sub>350</sub>	A-1 <sub>400</sub>	A-1 <sub>450</sub>
A-2	" " "	:	A-2 <sub>25</sub>	A-2 <sub>105</sub>	A-2 <sub>200</sub>	A-2 <sub>250</sub>	A-2 <sub>300</sub>	A-2 <sub>350</sub>	A-2 <sub>400</sub>	A-2 <sub>450</sub>
A-3	" " "	:	A-3 <sub>25</sub>	A-3 <sub>105</sub>	A-3 <sub>200</sub>	A-3 <sub>250</sub>	A-3 <sub>300</sub>	A-3 <sub>350</sub>	A-3 <sub>400</sub>	A-2 <sub>450</sub>

TABLA II

Tratamientos térmicos efectuados sobre las muestras de la serie B

<u>Muestra</u>		<u>Temperaturas (°C)</u>							
		25	105	200	250	300	350	400	450
B-1 tratada al aire	:	B-1 <sub>25</sub>	B-1 <sub>105</sub>	B-1 <sub>200</sub>	B-1 <sub>250</sub>	B-1 <sub>300</sub>	B-1 <sub>350</sub>	B-1 <sub>400</sub>	B-1 <sub>450</sub>
B-2 " " "	:	B-2 <sub>25</sub>	B-2 <sub>105</sub>	B-2 <sub>200</sub>	B-2 <sub>250</sub>	B-2 <sub>300</sub>	B-2 <sub>350</sub>	B-2 <sub>400</sub>	B-2 <sub>450</sub>
B-3 " " "	:	B-3 <sub>25</sub>	B-3 <sub>105</sub>	B-3 <sub>200</sub>	B-3 <sub>250</sub>	B-3 <sub>300</sub>	B-3 <sub>350</sub>	B-3 <sub>400</sub>	B-3 <sub>450</sub>
B-1 tratada bajo vacío	:	B-1 <sub>25</sub>	B-1 <sub>105</sub>	B-1 <sub>200</sub>	B-1 <sub>150</sub>	B-1 <sub>300</sub>	B-1 <sub>350</sub>	B-1 <sub>400</sub>	B-1 <sub>450</sub>
B-2 " " "	:	B-2 <sub>25</sub>	B-2 <sub>105</sub>	B-2 <sub>200</sub>	B-2 <sub>150</sub>	B-2 <sub>300</sub>	B-2 <sub>350</sub>	B-2 <sub>400</sub>	B-2 <sub>450</sub>
B-3 " " "	:	B-3 <sub>25</sub>	B-3 <sub>105</sub>	B-3 <sub>200</sub>	B-3 <sub>150</sub>	B-3 <sub>300</sub>	B-3 <sub>350</sub>	B-3 <sub>400</sub>	B-3 <sub>450</sub>



## 11.2. ANALISIS QUIMICO

En ambas series de muestras se han hecho las siguientes determinaciones:

El Zr se determinó gravimétricamente, por precipitación en frío con disolución de cupferrón al 6%. El precipitado se separó por filtración sobre papel de filtro de cenizas conocidas, se lavó con disolución de  $\text{ClH}_2\text{N}$  y se calcinó, finalmente, con gran cuidado para evitar pérdidas, pesándose por último el Zr en forma de  $\text{ZrO}_2$ .

El  $\text{H}_2\text{O}$  total se determinó como pérdida de peso por calcinación a  $900^\circ\text{C}$ .

Los resultados del análisis químico figuran en las tablas II y IV.

Tabla III

Composición de las muestras de la serie A

<u>Muestra</u>	<u>% <math>\text{ZrO}_2</math></u>	<u>% <math>\text{H}_2\text{O}</math></u>
A-1	73,14	26,79
A-2	81,42	18,50
A-3	67,80	32,15

Tabla IV

Composición de las muestras de la serie B

<u>Muestra</u>	<u>% <math>\text{ZrO}_2</math></u>	<u>% <math>\text{H}_2\text{O}</math></u>
B-1	80,20	19,72
B-2	75,00	24,73
B-3	78,00	21,51
B-4	76,02	23,71

a) Análisis de impurezas

Se realizó con ayuda de la técnica de fluorescencia de rayos X.

Se ha utilizado un espectrómetro universal PHILIPS, tipo PW-1540 de 2Kw con cámara de vacío incorporada provista de un tubo de rayos X FA-100 con ánodos de W, utilizando el cristal analizador de fluoruro de litio ( $h, k, l = 2, 0, 0$ ) ( $2d = 4,027 \text{ \AA}$ ) y A.D.P. ( $h, k, l = 1, 0, 1$ ) ( $2D = 10,64 \text{ \AA}$ ) y detectores de centelleo y flujo con una tensión de trabajo de 900 v. y 1650 v., respectivamente. Los portamuestras para bi-quetas han sido de aluminio. Las condiciones de excitación aplicadas al tubo fueron 40 Kw y 32 mA.

Las muestras de la serie A presentaron trazas de Fe.

Las muestras de la serie B presentaron trazas de Hf.

### II.3 DIFRACCION DE RAYOS X

#### *Técnica experimental:*

Se ha seguido la técnica DEBYE-SCHERRER, utilizando una cámara Philips, modelo P.W. 1024, de 114,83 mm de diámetro y radiación  $k_{\alpha}$  de cobre filtrado por níquel con tiempos de exposición de ocho horas.

#### *Resultados:*

En las tablas V, VI y VII figuran los espaciados  $d$  que corresponden a diferentes reflexiones observadas en los diagramas de difracción de las dos series de muestras y en las de los productos resultantes de sus tratamientos térmicos, junto con los encontrados en la bibliografía.

Tabla V

Espaciados reticulares de las muestras de la Serie A y de los productos de su deshidratación, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRA										SUSTANCIA DE REFERENCIA					
A-1 <sub>300</sub>		A-1 <sub>550</sub>		A-2 <sub>250</sub>		A-2 <sub>450</sub>		A-3 <sub>450</sub>		Tetragonal		Cúbico		Baddeleyita	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
2,94	100									2,95	100				
1,81	80									1,80	100				
1,53	50									1,54	80				
		2,91	100			2,92	100	2,92	100			2,92	100		
		2,53	10					2,52	80			2,53	60		
		1,79	80			1,80	80	1,80	100			1,80	100		
		1,53	80			1,53	40	1,53	100			1,53	100		
		1,47	10					1,45	20			1,46	30		
														3,14	100
				2,83	50									2,82	100
				2,68	40									2,60	3
														2,53	3
				2,01	100									1,98	99
														1,84	5
														1,81	5
				1,75	70									1,76	2

Tabla VI

Espaciados reticulares de las muestras de la serie B y de los productos de su deshidratación, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRA										SUSTANCIA DE REFERENCIA					
B-1 <sub>450</sub>		B-2 <sub>300</sub>		B-2 <sub>450</sub>		B-3 <sub>450</sub>		B-4 <sub>450</sub>		Tetragonal		Cúbico		Baddeleyita	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
										2,95	100				
										1,80	100				
										1,54	80				
2,93	100	2,92	90			2,92	90					2,92	100		
2,54	10	2,54	50			2,54	50					2,53	60		
1,80	99	1,80	100			1,80	100					1,80	100		
1,53	90	1,52	80			1,53	90					1,53	100		
						1,45	20					1,46	30		
				3,14	100			3,14	100					3,14	100
				2,14	80			2,83	99					2,82	100
				2,60	10			2,61	1					2,60	3
				2,53	10			2,54	1					2,53	3
								2,03	10					1,98	99
														1,84	5
								1,81	50					1,81	5
														1,76	2

Tabla VII

Variación de la estructura microcristalina con la temperatura.

Serie A

Muestras	Temperaturas (°C)											
	Tamb.	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
A-1	A	A	A	A	A	T	T	T	T	T	C	C
A-2	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
A-3	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C

Serie B

Muestras	Temperaturas (°C)											
	Tamb.	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
B-1	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C
B-2	A	A	A	A	A	C	C	C	B	B	B	B
B-3	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C
B-4	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B

Clave

A = Amorfo

C = Cúbico

T = Tetragonal

B = Baddeleyita

#### II.4 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO.

##### *Técnica experimental:*

Las curvas de ATD se obtuvieron en un aparato Deltatherm , modelo D-2000. El calentamiento de las muestras se realiza en bloques de INCONEL , midiéndose las temperaturas con termopares protegidos de CROMEL-ALUMEL. La sustancia de referencia utilizada ha sido alúmina previamente calcinada a 1.100°C.

La cantidad de muestra utilizada fue de unos 40 mg. y la velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, en todos los casos.

Las curvas de A.T.G han sido obtenidas en una termobalanza Deltatherm, modelo D-4000. La cantidad de muestra utilizada fue de unos 15 mg. y la velocidad de calentamiento de 10°C por minuto en todas las experiencias.

##### *Resultados:*

En las figuras 3, 4, 5, 6, 7 y 8 se representan las curvas termogravimétricas y termodiferenciales de las dos series de muestras, indicándose, en cada caso, las condiciones en que han sido obtenidas.

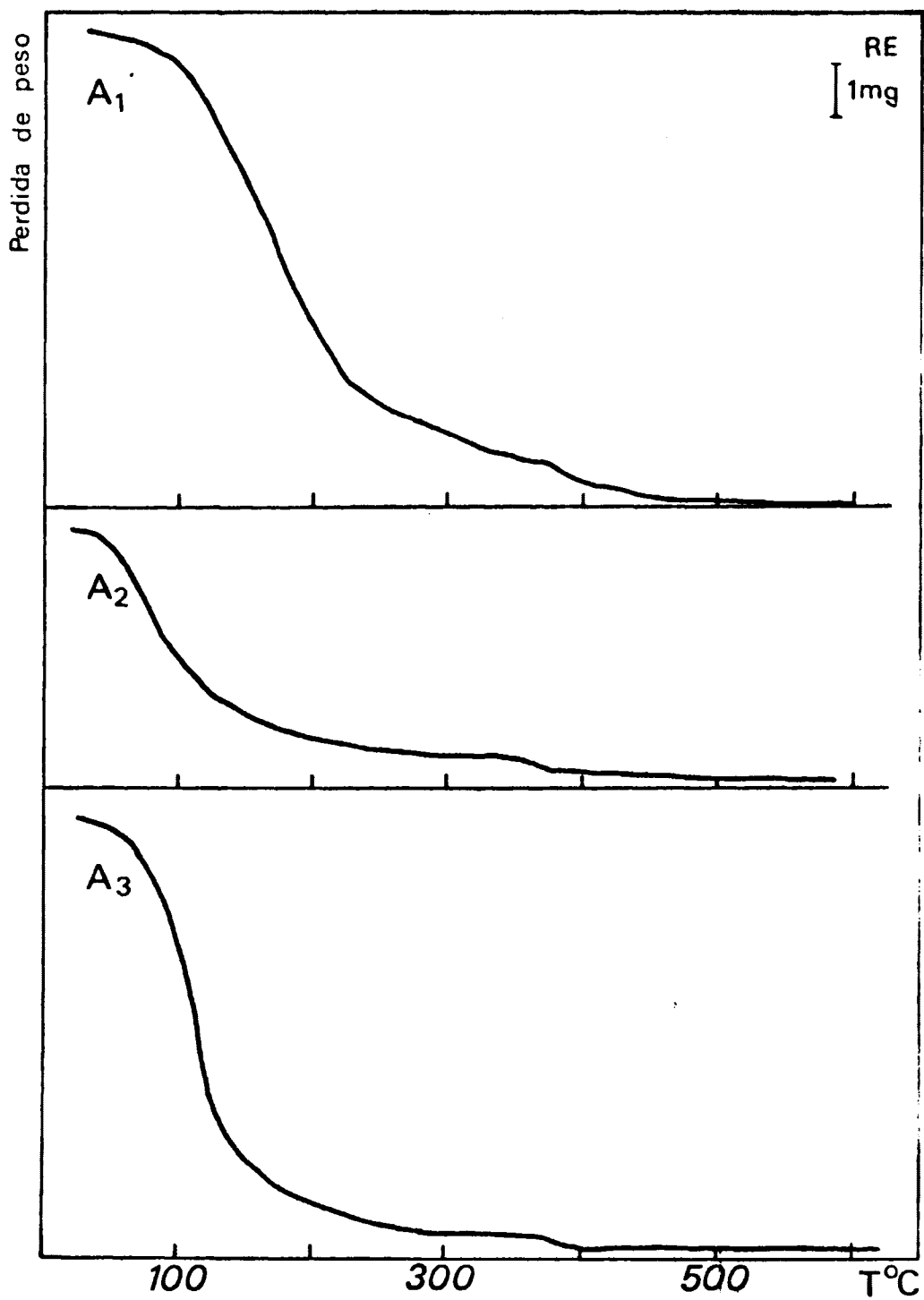


Figura 3. Curvas de análisis termogravimétrico. Serie A (aire)



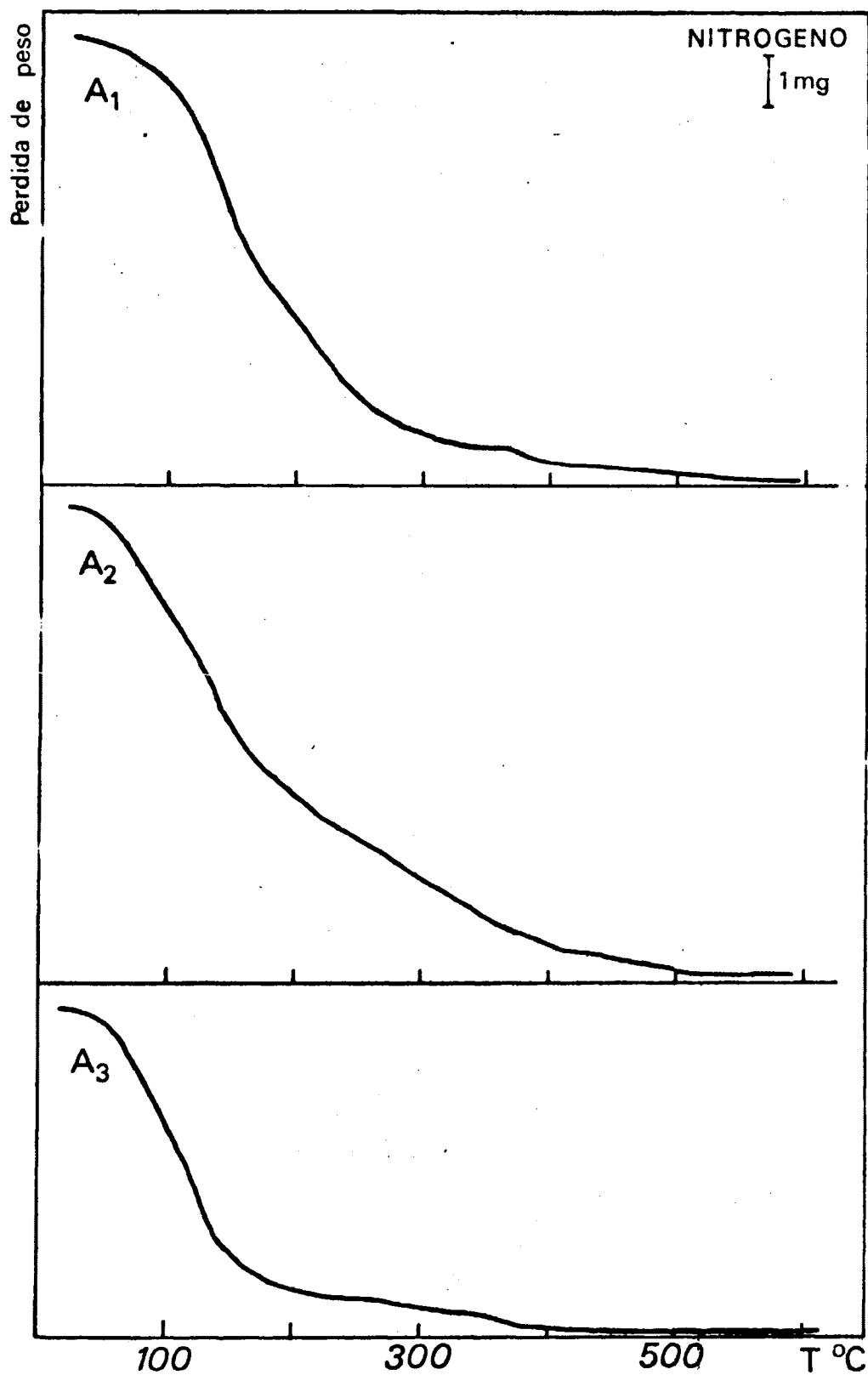


Figura 4. Curvas de análisis termogravimétrico. Serie A (nitrógeno)

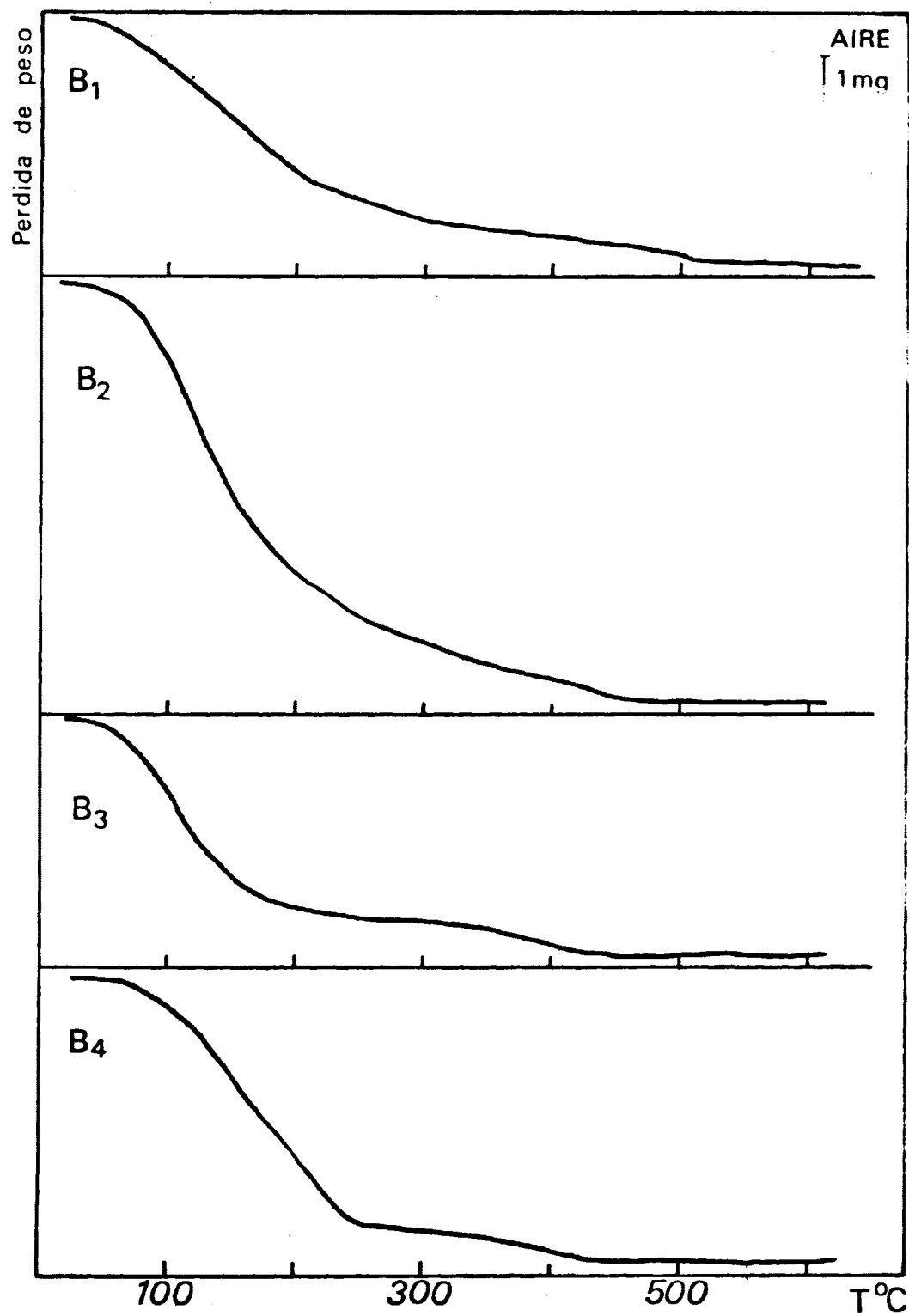


Figura 5. Curvas de analisis termogravimétrico. Serie B (aire)

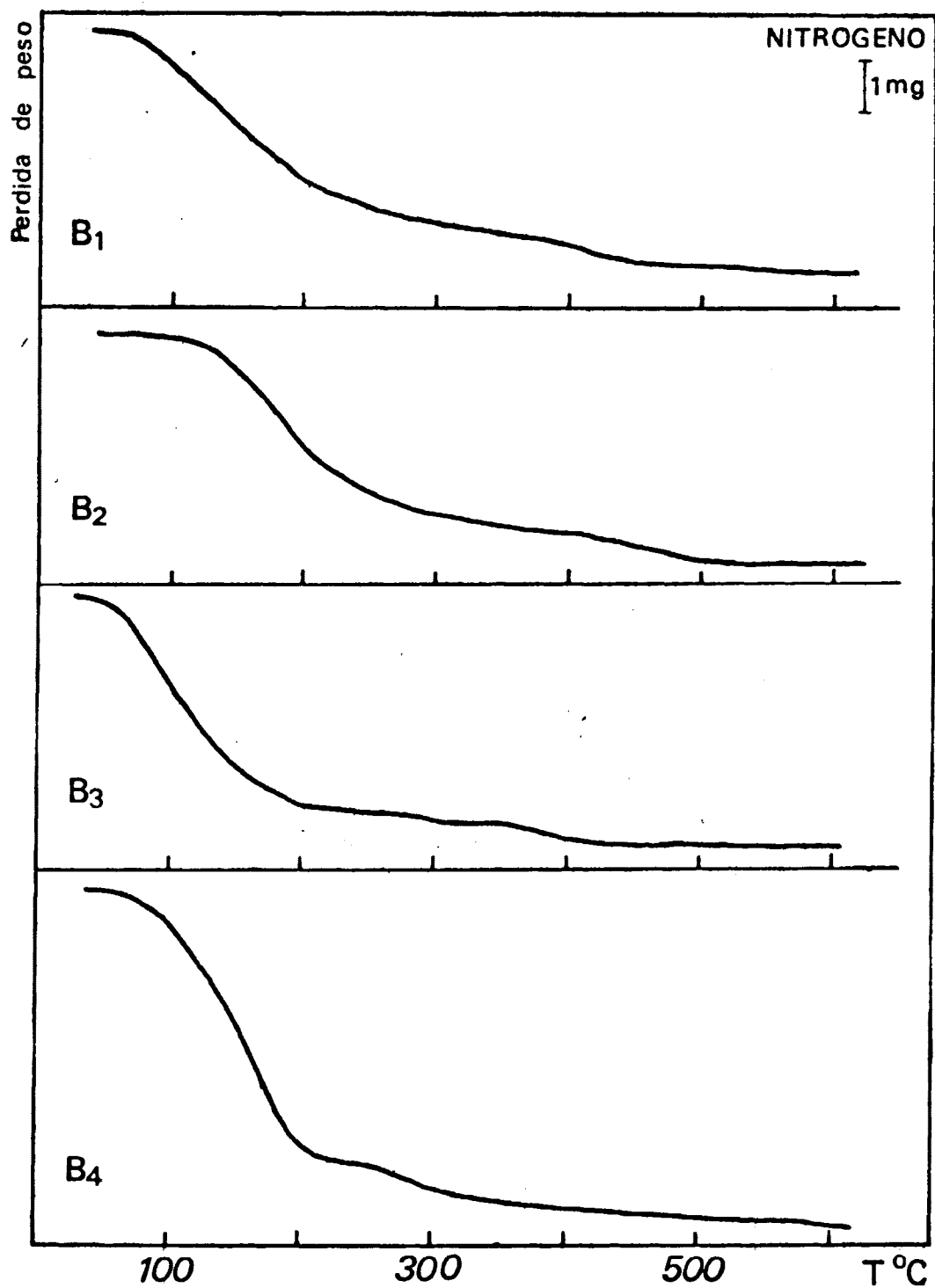


Figura 6. Curvas de análisis termogravimétrico. Serie B (nitrógeno)

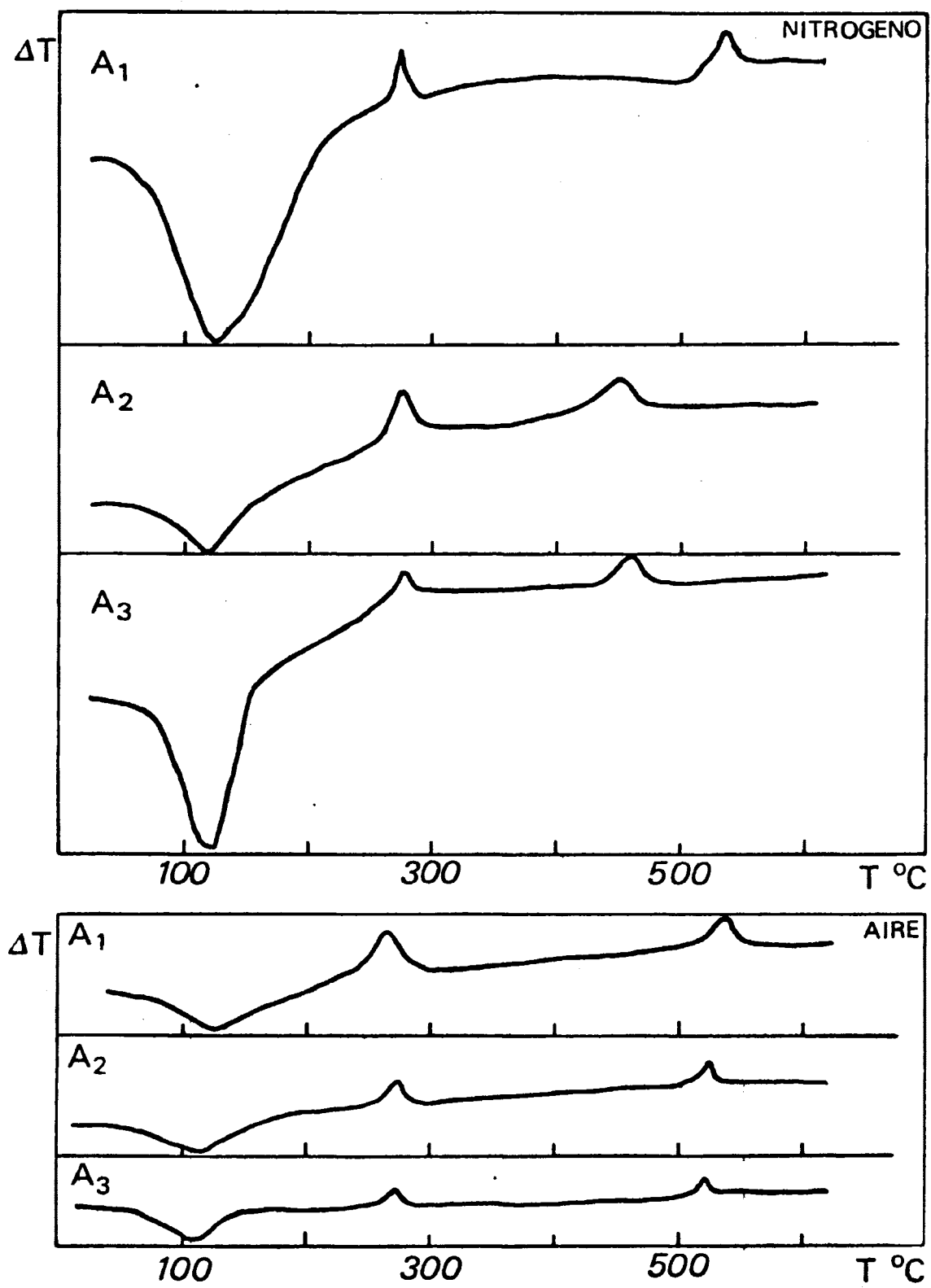


Figura 7. Curvas de análisis térmico diferencial. Serie A

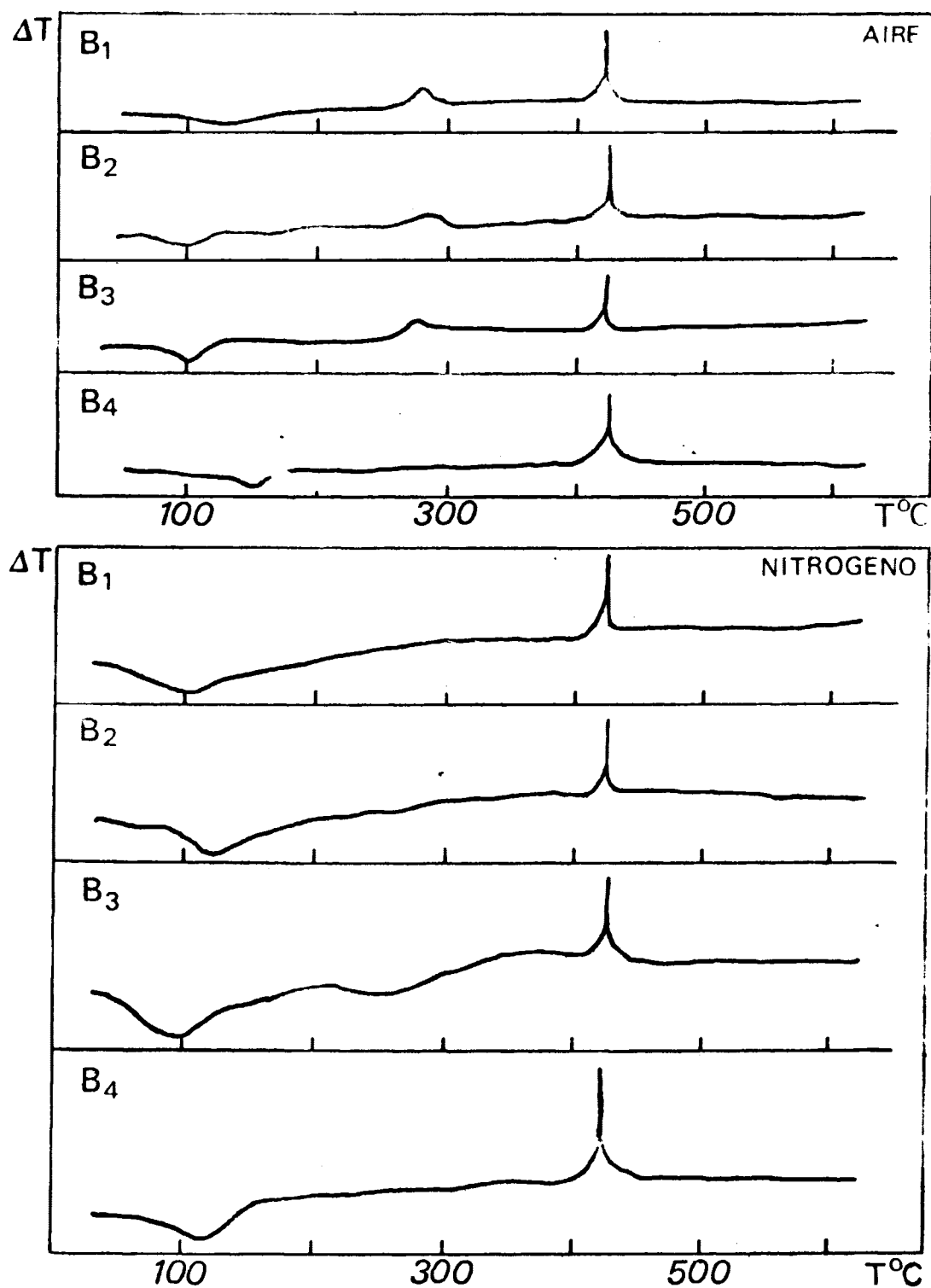


Figura 8. Curvas de análisis térmico diferencial. Serie B

## 11. 5.- ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

### Técnica experimental

Se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 621.

Las muestras se diluyeron con Fluorolube y Nujol.

### Resultados:

En las figuras 9 y 10 se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras de la serie A y serie B respectivamente.

La identidad observada en los espectros infrarrojos de estos productos permite suponer que la hidrólisis conduce siempre a un mismo compuesto, en lo que a su constitución química se refiere, independientemente de cual sea el derivado original.

La ausencia de bandas de absorción en las zonas de los 2900-3000 y 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ , características de la absorción de los grupos metilo en los espectros de los sólidos obtenidos en la hidrólisis de los derivados alcoxi- lados indica que ésta ha debido ser completa.

Por otra parte, las notables anchura e intensidad de las bandas en las regiones por encima de los 1500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  ponen de manifiesto la presencia en estos sólidos de grupos hidróxilo con enlaces de hidrógeno de fortaleza media y alta, así como muy probablemente también las moléculas de agua en ellos implicadas. En este mismo sentido pueden interpretarse las débiles bandas de absorción observadas en la amplia región que va de los 850 a los

$1150\text{ cm}^{-1}$ , ya que pudieran corresponder a la deformación de los ángulos Zr-O-H.

En los espectros infrarrojos de oxoderivados polímeros del circonio, como el  $\text{ZrOCl}_2$ , se ha supuesto la existencia de dobles enlaces  $\text{Zr} = \text{O}$  basándose en que la banda observada a  $877\text{ cm}^{-1}$  sólo puede ser asignada a un grupo de éste tipo. En analogía con ello, podría pensarse que en nuestros productos existen grupos de este tipo en virtud de las bandas observadas a 840 y  $888\text{ cm}^{-1}$ , si bien, dada su pequeña intensidad, aquellos no serían muy numerosos.

Así pues, la espectroscopía infrarroja permite suponer que en la hidrólisis de todos estos derivados del circonio se forma un oxihidróxido con un apreciable contenido en agua en cuya desordenada estructura los enlaces de hidrógeno desempeñan un importante papel.

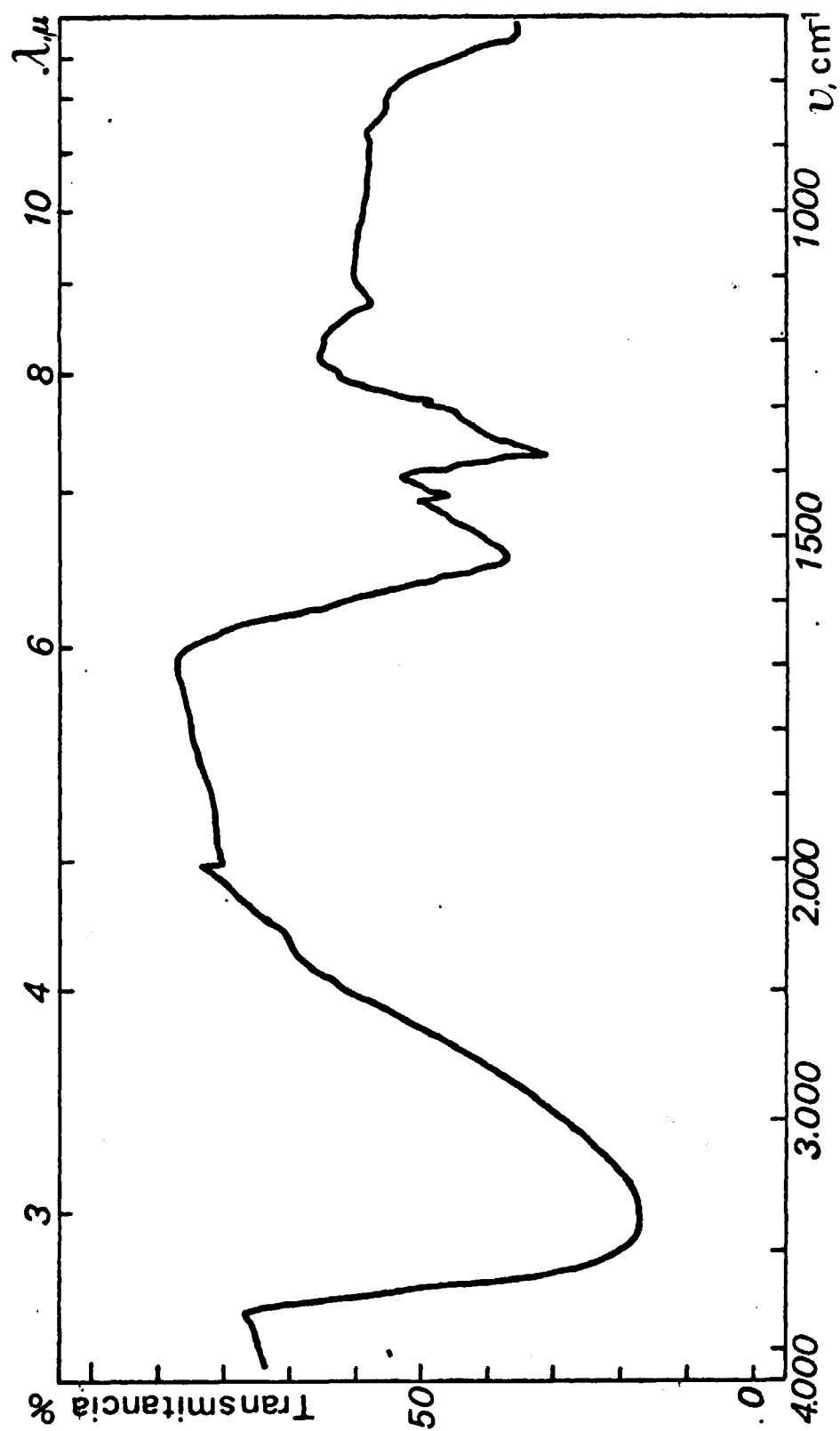


Figura 9. Espectro de infrarrojo. Serie A



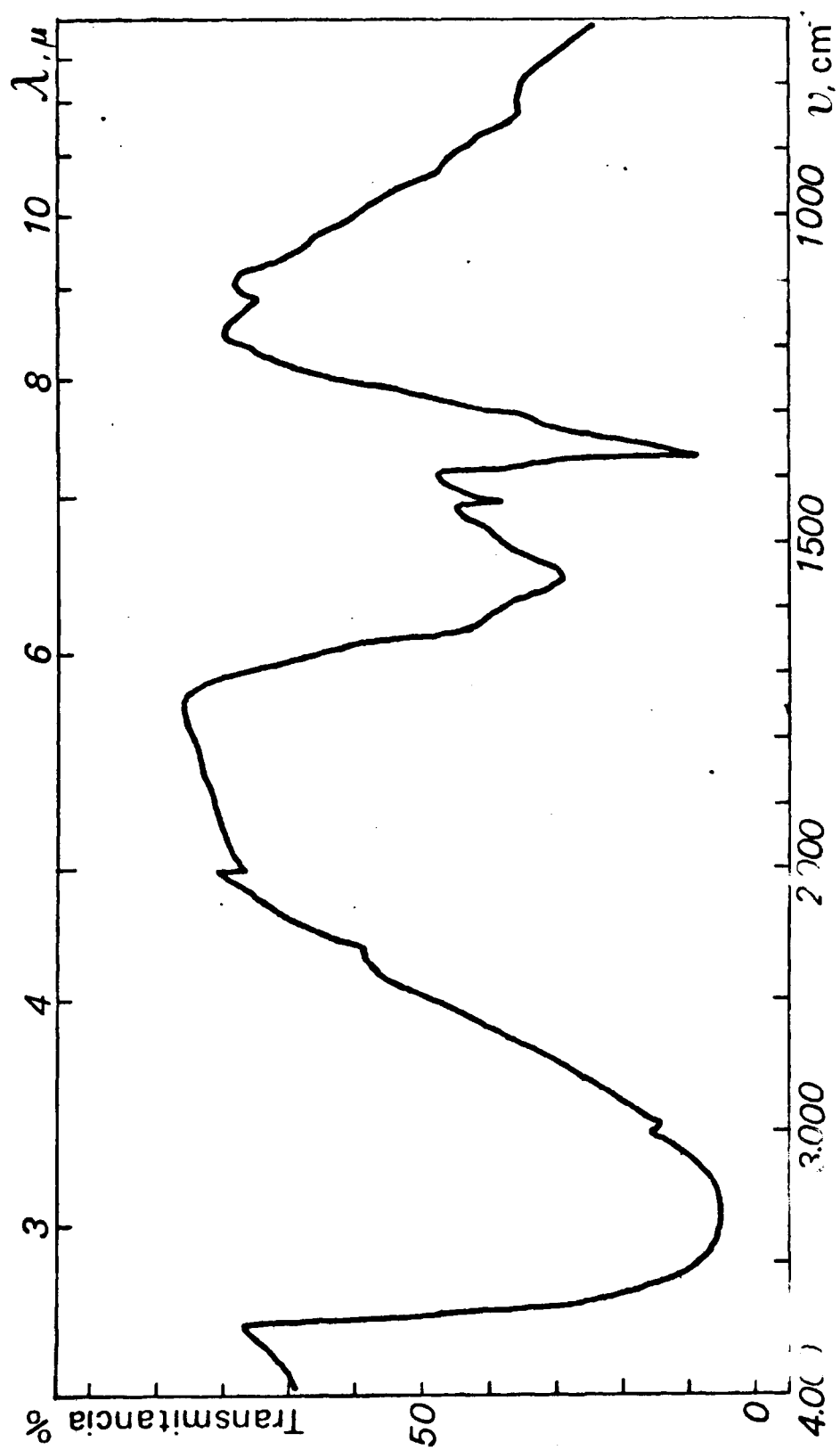


Figura 10. Espectro de infrarrojo. Serie B

III: EVOLUCION DE LA TEXTURA DEL  $ZnO_2 \cdot nH_2O$  DURANTE LA  
DESHIDRATAACION.



### III.1. DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA A PARTIR DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE NITROGENO.

#### III.1.a. Principio del método

De los diversos métodos propuestos para la determinación de la superficie específica de un sólido, únicamente resultan adecuados los basados en la adsorción de un gas por un sólido, cuando, como en nuestro caso, éste es de naturaleza porosa o está finamente dividido.

La determinación de la superficie implica la obtención de la isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido, esto es, la determinación del volumen de gas adsorbido por gramo de sustancia para cada presión de equilibrio a una temperatura constante. Por otra parte, y dado el tipo de información que se desea obtener, es necesario que el gas se adsorba sobre toda la superficie del sólido y no únicamente sobre regiones limitadas de ésta como en el caso de la adsorción química.

La interpretación de los datos de adsorción y el cálculo de la superficie específica se harán en el marco de una teoría adecuada; de las diversas teorías propuestas una de las que mejor describe la forma de las isotermas de adsorción y proporciona al mismo tiempo valores más realistas y reproducibles de la superficie específica es la de BRUNAUER, EMMETT y TELLER, cuyo método de cálculo adoptaremos en lo que sigue para la determinación de la superficie específica de los materiales estudiados.

El método B.E.T. se basa en la siguiente ecuación:

$$\frac{P_e}{V(P_o - P_e)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P_e}{P_o}$$

en la que:

$V$  = Volumen de gas adsorbido (c.c.(c.n)/g. de sólido)

$V_m$  = Volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular (c.c.(c.n)/g. de sólido)

$C$  = Constante que relaciona el calor de adsorción de las moléculas en la primera capa  $E_1$  con el calor de adsorción en la segunda y sucesivas capas  $E_L$ ; es decir, relaciona el calor de adsorción propiamente dicho con el calor de condensación, mediante la expresión:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

$P_e$  = Presión de equilibrio del gas.

$P_o$  = Presión de saturación del gas a la  $t^a$  de la experiencia.

Esta ecuación ha sido deducida por BRUNAUER, EMMETT y TELLER (1937), suponiendo que las fuerzas de adsorción son de la misma naturaleza que las que operan en la condensación de los gases y, formalmente, se obtiene por aplicación reiterada del tratamiento de LANGMUIR de la adsorción monomolecular a la adsorción multilaminar.

El área de la superficie se obtiene representando:

$$\frac{P_e}{V(P_o - P_e)} \quad \text{frente a} \quad \frac{P_e}{P_o}$$

obteniéndose en la mayoría de los casos una línea recta para una serie de puntos correspondientes a presiones relativas entre 0,05 y 0,35;  $V_m$  se puede calcular a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de dicha recta.

Para calcular el valor de la superficie específica a partir de  $V_m$ , es necesario conocer el área que ocupa una molécula del gas en la superficie.

EMMETT y BRUNAUER, establecen que la densidad de la multicapa adsorbida es igual a la del líquido a la misma temperatura; en estas condiciones y suponiendo un empaquetamiento compacto:

$$S = 1,530 \sqrt[3]{M^2 \cdot V_{\text{esp}}^2} \quad \text{\AA}^2$$

en la que:

$M$  = masa molecular del adsorbato  
 $V_{\text{esp}}$  = volumen específico del adsorbato líquido, expresado en c.c/g.

En el caso de nitrógeno a su temperatura de ebullición:

$$S = 16,27 \text{ \AA}^2$$

A partir de este valor, el área de la superficie específica del sólido viene dada por:

$$S_{\text{BET}} = 6,023 \times 10^{23} \times 16,27 \times 10^{-20} \cdot x \frac{V_m}{22,414} \frac{\text{m}^2}{\text{g.}}$$

$$S_{\text{BET}} = 4,36 \cdot V_m \frac{\text{m}^2}{\text{g.}}$$

DE BOER y KRUGER demuestran que estas consideraciones no son siempre correctas, especialmente en el caso de la adsorción muy intensa, en el que la molécula de nitrógeno pierde un grado de libertad de rotación y en consecuencia ocupa una superficie diferente. Sin embargo, medidas

llevadas a cabo por LIPPENS y MEIJS, por adsorción de ácido láurico demuestran que en casos análogos al que nos ocupa puede admitirse el valor de  $16,27 \text{ Å}^2$  para la determinación de la superficie específica, y es el adoptado por nosotros.

### III.1.b. Aparato de Adsorción

Para la obtención de las isotermas de adsorción se utilizó una técnica experimental, figura 11, análoga en su fundamento a la de BRUNAUER, EMMETT y TELLER. Mediante dicha técnica es posible la determinación del volumen de gas adsorbido por la muestra sólida a cada presión de equilibrio.

El aparato utilizado consta fundamentalmente de un sistema de vacío y otro de adsorción junto con una serie de dispositivos auxiliares.

b<sub>1</sub>) Sistema de vacío: Está constituido por una bomba difusora de mercurio, de doble efecto, conectada a una bomba de paletas con la que se obtiene el vacío previo necesario para el funcionamiento de la primera. El vacío conseguido se controla con un manómetro McLEOD.

b<sub>2</sub>) Sistema de adsorción: Está constituido por dos buretas de 50 c.c. de capacidad y un manómetro diferencial de mercurio de ramas graduadas. Este manómetro está intercalado entre el sistema de adsorción y el manómetro de mercurio (empleando para medir la presión en el sistema de adsorción), de tal forma que introduciendo la cantidad de aire necesaria o haciendo vacío en la rama que sirve de puente entre ambos manómetros, se puede igualar la presión en las mismas y leer así, en cada momento, la correspondiente al sistema de adsorción con el manómetro de mercurio. Con este dispositivo se pueden imponer de antemano las presiones de equilibrio y variar convenientemen

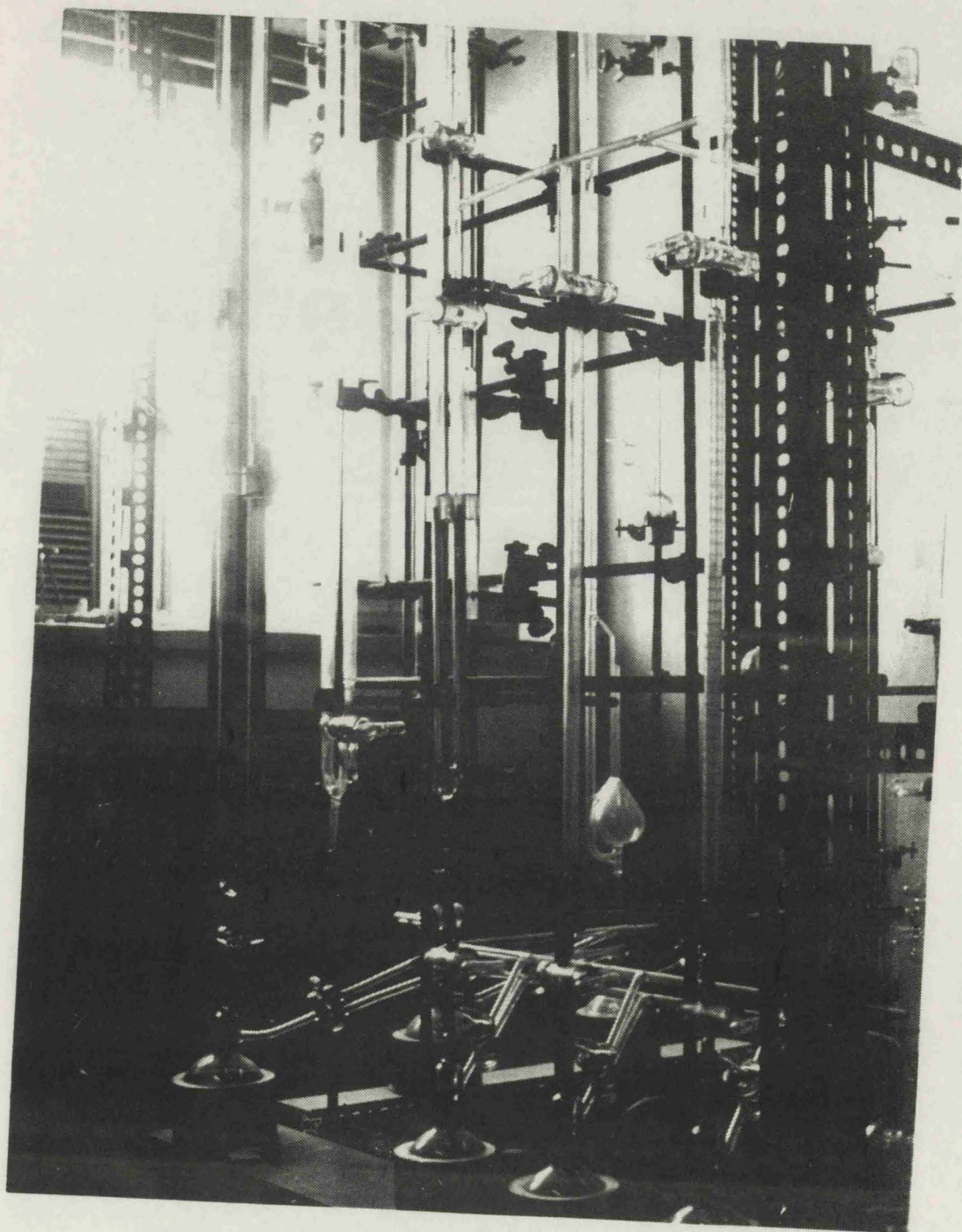


Figura 11. Vista general del aparato de adsorción





te el volumen según lo exija la experiencia, con lo que existe la posibilidad de distribuir los puntos de la isoterma en la forma conveniente para cada caso.

b<sub>3</sub>) Dispositivos auxiliares:

Termómetro de gases.- La temperatura del baño de nitrógeno líquido, en que se sumerge la muestra durante las experiencias, se mide mediante un termómetro de oxígeno. La presión de vapor de éste, leída en una regla graduada provista de nonius, permite obtener la correspondiente temperatura haciendo uso de la ecuación:

$$\log_{10} P(\text{mm.Hg}) = \frac{0,05223 A}{T} + B + CT$$

en la que:

$$A = -8028$$

$$B = 8,1178$$

$$C = 0,00648$$

La determinación de las presiones relativas exige el conocimiento de la presión de saturación del nitrógeno a cada temperatura, calculando ésta con la ecuación anterior, teniendo en cuenta que para el nitrógeno líquido los coeficientes toman los valores siguientes:

$$A = -6407,0$$

$$B = 7,5777$$

$$C = -0,00476$$

En la práctica, tanto la temperatura del baño como la presión de saturación de nitrógeno han sido determinadas gráficamente mediante los ábacos de las figuras 12 y 13 construidas a partir de los valores de T y  $P_0 N_2$  obtenidos de la ecuación anterior.

Recipientes de gases.- Con el fin de almacenar el nitrógeno y el helio utilizados para la obtención de las isotermas se han dispuesto en el aparato tres balones de cinco litros de capacidad. Estos recipientes pueden evacuarse en régimen de alto vacío antes de llenarse con el gas correspondiente.

Tanto el  $N_2$  como el He empleados fueron suministrados por la société de l'Air Liquide de Francia, que garantizó una pureza de 99,9 y 99,98 % respectivamente.

### III.1.c. Modo de operar

c<sub>1</sub>) Calibrado previo.- Antes de comenzar cada experiencia de adsorción es necesario determinar el volumen del sistema de adsorción que no es susceptible de medida directa. Para determinarlo es necesario seguir un camino indirecto que consiste en hacer variar el volumen del sistema de adsorción. (en el que previamente se ha introducido una cantidad conocida de He) y medir los cambios de presión que se producen en el mismo. El cálculo se basa en la ecuación de los gases ideales que, en las condiciones ordinarias de trabajo, se puede admitir que se cumple con suficiente aproximación.

c<sub>2</sub>) Determinación del "volumen muerto" del portamuestras.- El "volumen muerto" es el volumen del bulbo no ocupado por la muestra más el volumen de poros del material. El conocimiento de este volumen es imprescindible para elaborar los datos de adsorción en las técnicas volumétricas. Puede obtenerse por un método análogo al de calibrado del aparato, siempre que se emplee un gas que no se adsorba sobre la muestra en las condiciones de la experiencia. En nuestro caso se ha utilizado el helio.

Para obtener el volumen muerto se desgasifica pre-

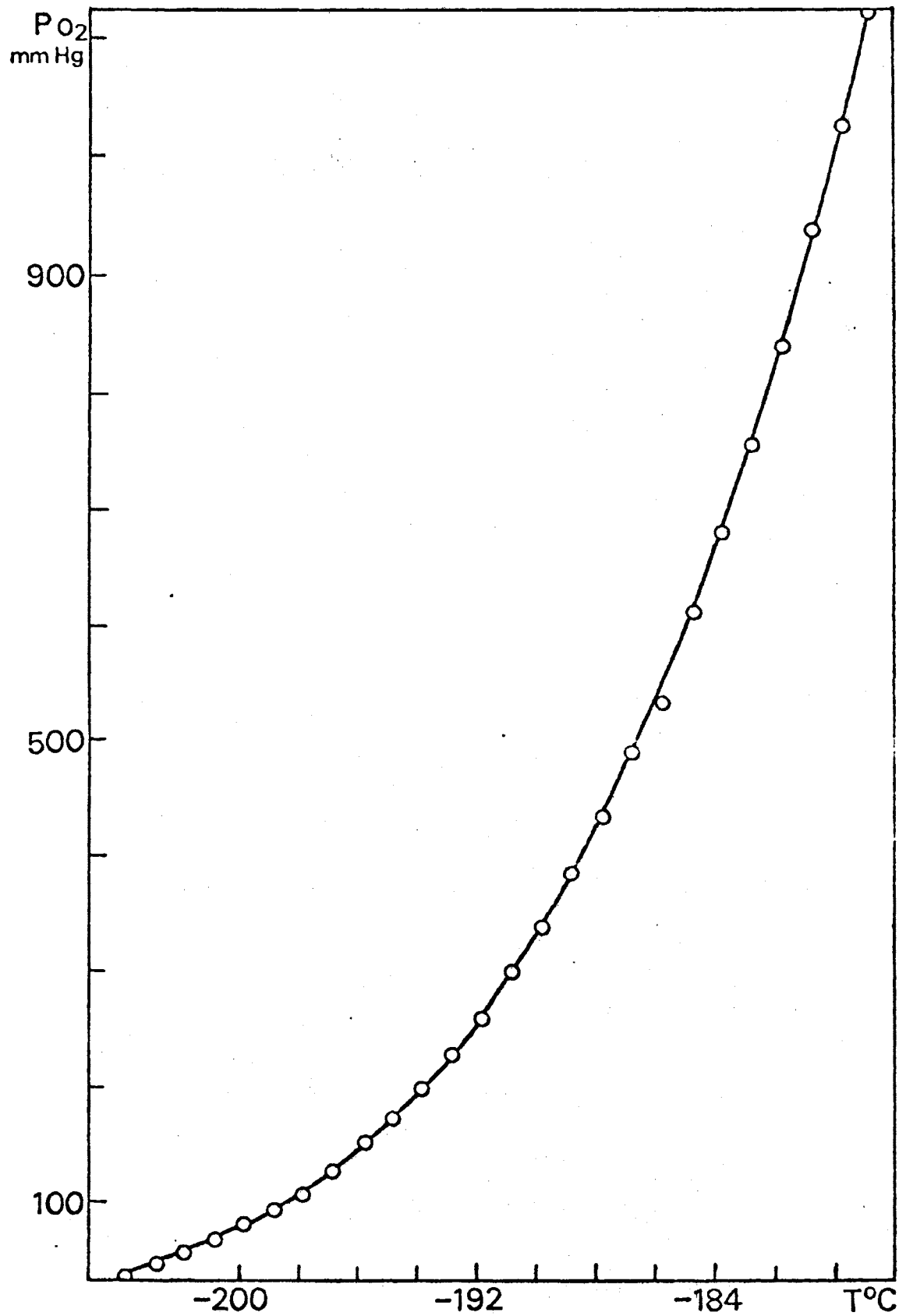


Figura 12. Valores de la presión de vapor del oxígeno en función de la temperatura

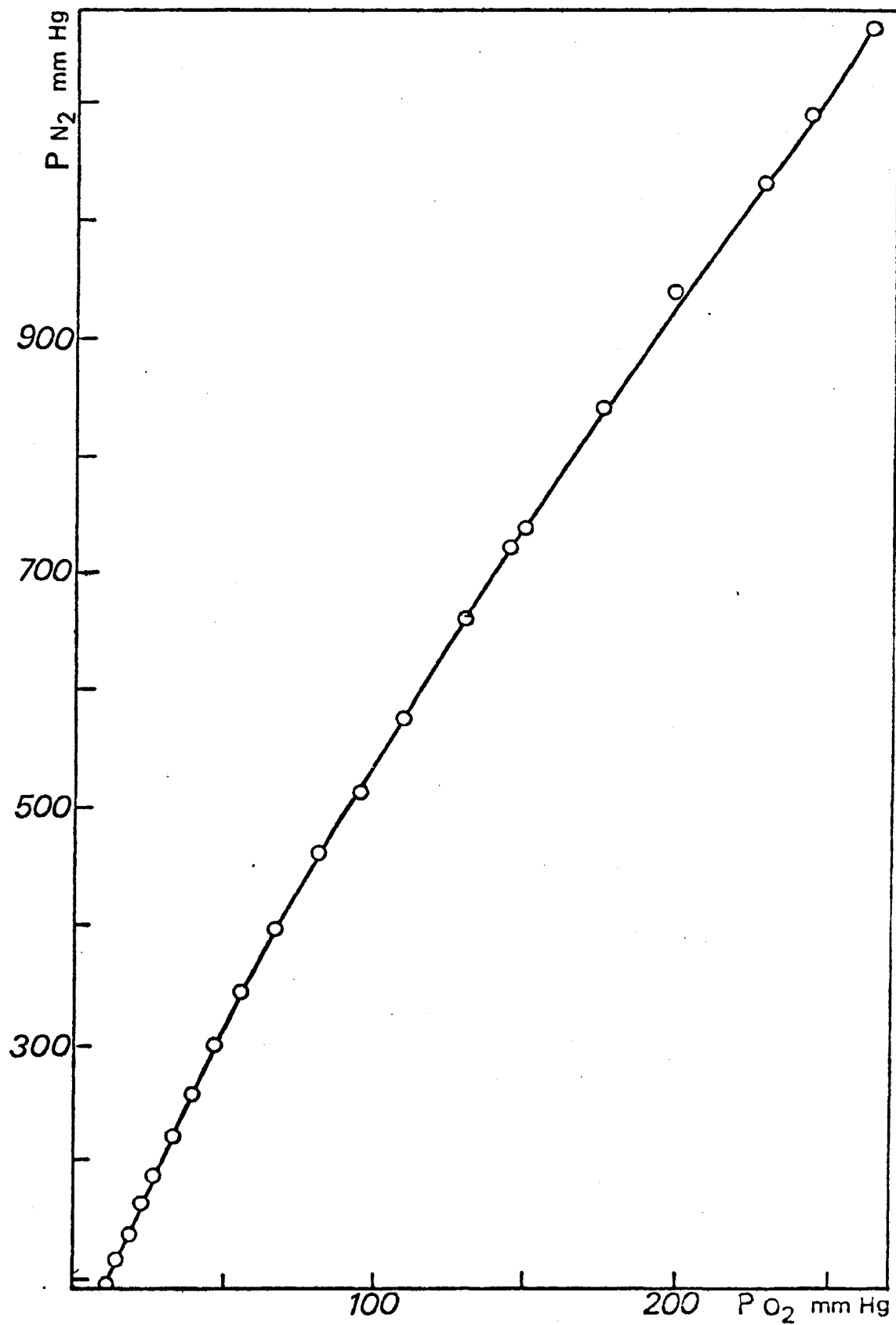


Figura 13. Valores de la presión de saturación del nitrógeno correspondientes a la presión de oxígeno leída en el termómetro de gases.

viamente la sustancia problema y con la llave del portamuestras cerrada se hace llegar al sistema de adsorción una cierta cantidad de helio cuyo volumen ( $V_1$ ) y presión ( $P_1$ ) se miden seguidamente. A continuación se abre la llave del portamuestras con lo que el volumen del sistema aumenta a  $V_x$ , volumen muerto, y su presión desciende a  $P_2$ .

Para una temperatura,  $T$ , constante se tendrá:

$$V_1 \cdot P_1 = (V_1 + V_x) P_2$$

de donde:

$$V_x = \frac{V_1 \cdot P_1 - V_1 P_2}{P_2}$$

y por tanto:

$$V_x(\text{c.n.}) = V_x \cdot \frac{P}{T} \cdot \frac{273,16}{760} = F \cdot V_x \cdot \frac{P}{V}$$

Esta expresión nos da el volumen del gas contenido en el espacio muerto del portamuestras a cualquier presión y temperatura reducido a las condiciones normales.

c<sub>3</sub>) Cálculo de los resultados.- Una vez determinado el "volumen muerto" del portamuestras se procede a evacuar el helio contenido en el sistema de adsorción, antes de comenzar la adsorción propiamente dicha.

Desalojado el gas, se cierra la llave del portamuestras, se sumerge éste en nitrógeno líquido y se hace llegar una cantidad conocida de  $N_2$  al sistema de adsorción, midiéndose seguidamente su presión y su temperatura. A continuación se abre la llave del portamuestras, y después de establecer el nivel de las ramas del manómetro auxiliar se determina nuevamente la presión, con lo que se obtiene la

presión de equilibrio. Este equilibrio se alcanza en un tiempo variable; por lo general se establece dentro de los primeros quince minutos. Obtenido el primer punto de la isoterma se hace llegar al sistema nuevas cantidades de gas, y se opera análogamente a la forma descrita hasta completar la isoterma de adsorción. El cálculo es, en principio, igual al expuesto para el calibrado; pero hay que tener en cuenta que del gas que se hace llegar al bulbo, una parte se adsorbe sobre el sólido, mientras que el resto queda ocupando el volumen muerto de aquel. Esta última cantidad hay que restarla del total al finalizar cada determinación.

Consideraremos que  $V_1$  y  $P_1$  son el volumen y la presión del gas en el sistema de adsorción, el volumen que el mismo ocuparía en condiciones normales,  $V_1(c.n)$ , será:

$$V_1(c.n) = V_1 \cdot P_1 \frac{273,16}{760 \cdot T} = f_i \cdot V_1 \cdot P_1$$

en la que:

$$f_i = \frac{273,16}{760 \cdot T}$$

correspondiente a la temperatura ambiente  $T$ . Este factor se calcula previamente, tabulándose sus valores de  $0,5^\circ\text{C}$  en  $0,5^\circ\text{C}$  para distintas temperaturas.

Si  $P_e$  y  $V_e$  representan los valores correspondientes al equilibrio y  $V_x$  el "volumen muerto" se tendrá, análogamente:

$$V_e(c.n) = f_i \cdot V_e \cdot P_e$$

y:

$$V_x(c.n) = f'_i \cdot V_x \cdot P_e$$

donde  $f'_i = \frac{273,16}{760} \cdot \frac{1}{T_{N_2}}$  es un factor análogo a  $f_i$  cuyos valores para las diferentes temperaturas del baño  $T_{N_2}$  se calculan de una vez para todas.

En las tablas VIII y IX se representan los valores calculados para  $f'_i$  y  $f_i$ .



Tabla XIII

Valores del factor de conversión de los volúmenes inicial, de equilibrio y final, a las condiciones normales.

$$V(c.n) = V \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273,16}{T} = f_i \cdot V \cdot P$$

<u>Temperatura(°C)</u>	<u>Temperatura(°K)</u>	<u><math>f_i \cdot 10^3</math></u>
18,0	291,16	1,2344
18,5	291,66	1,2323
19,0	292,16	1,2306
19,5	292,66	1,2281
20,0	293,16	1,2260
20,5	293,66	1,2239
21,0	294,16	1,2218
21,5	294,66	1,2197
22,0	295,16	1,2177
22,5	295,66	1,2156
23,0	296,16	1,2136
23,5	296,66	1,2115
24,0	297,16	1,2095
24,5	297,66	1,2074
25,0	298,16	1,2054
25,5	298,66	1,2034
26,0	299,16	1,2014
26,5	299,66	1,1994
27,0	300,16	1,1974

Para las temperaturas no comprendidas en la tabla:

$$V(c.n) = V \cdot \frac{P}{T} \cdot 0,359421$$

Tabla IV

Valores del factor de conversión del volúmen muerto a las condiciones normales.

$$V_x(c.n) = V_x \cdot \frac{P_e}{760} \cdot \frac{276,16}{T} = f'_i \cdot V_x \cdot P_e$$

<u>Temperatura(°C)</u>	<u>Temperatura(°K)</u>	<u><math>f'_i \cdot 10^3</math></u>
197,0	76,16	4,7192
196,8	76,36	4,7069
196,6	76,56	4,6946
196,4	76,76	4,6824
196,2	76,96	4,6702
196,0	77,17	4,6581
195,8	77,36	4,6460
195,6	77,56	4,6341
195,4	77,76	4,6221
195,2	77,96	4,6103
195,0	78,16	4,5985
194,8	78,36	4,5867
194,6	78,56	4,5751
194,4	78,76	4,5634
194,2	79,96	4,5519
194,0	79,16	4,5404
193,8	79,36	4,5289
193,6	79,56	4,5176
193,4	79,76	4,5062

Para las temperaturas no comprendidas en la tabla

$$V_x(c.n) = V_x \cdot \frac{P}{T} \cdot 0,359421$$

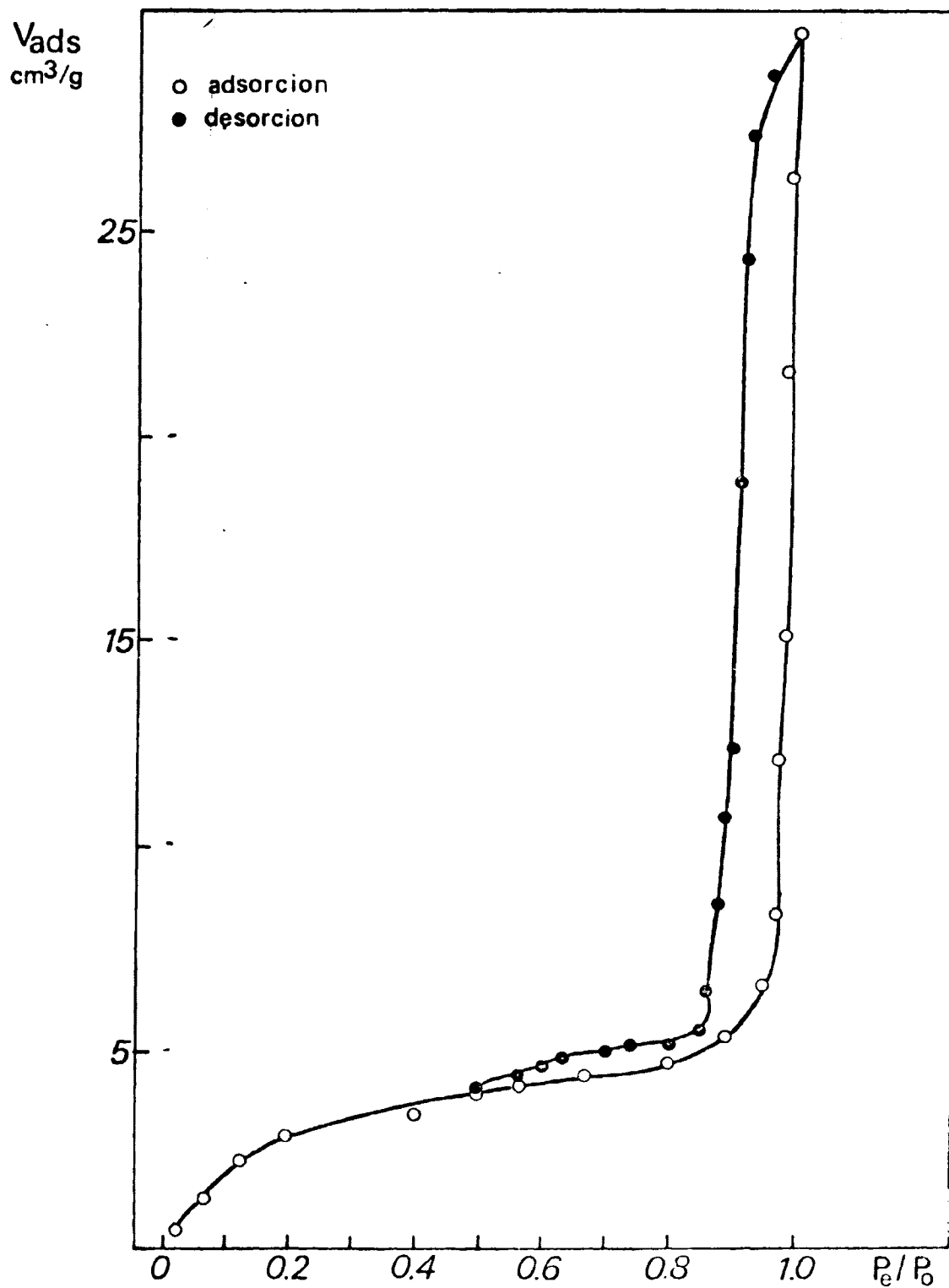


Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra

$\Lambda-1_{105}$

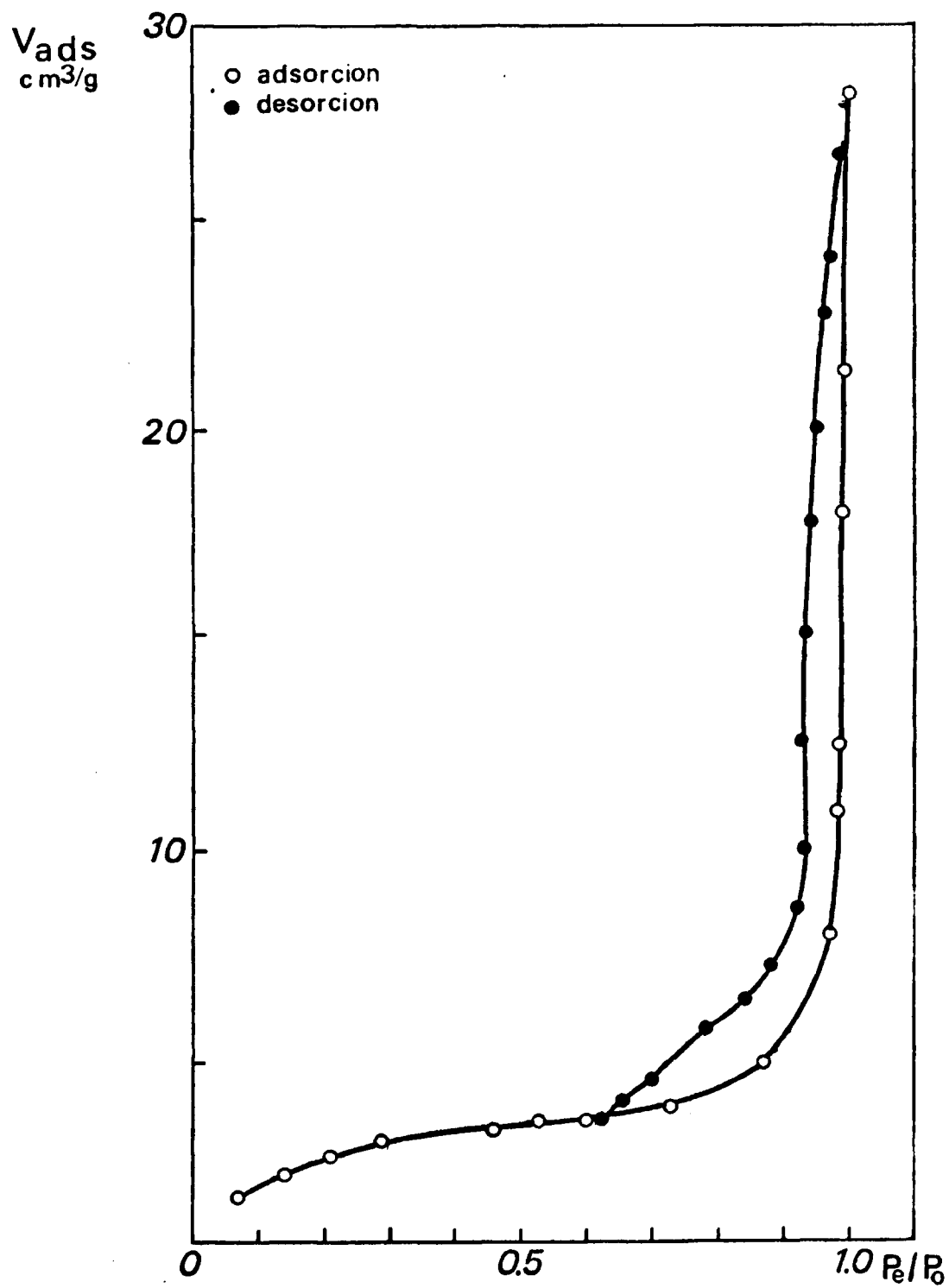


Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
A-1<sub>450</sub>

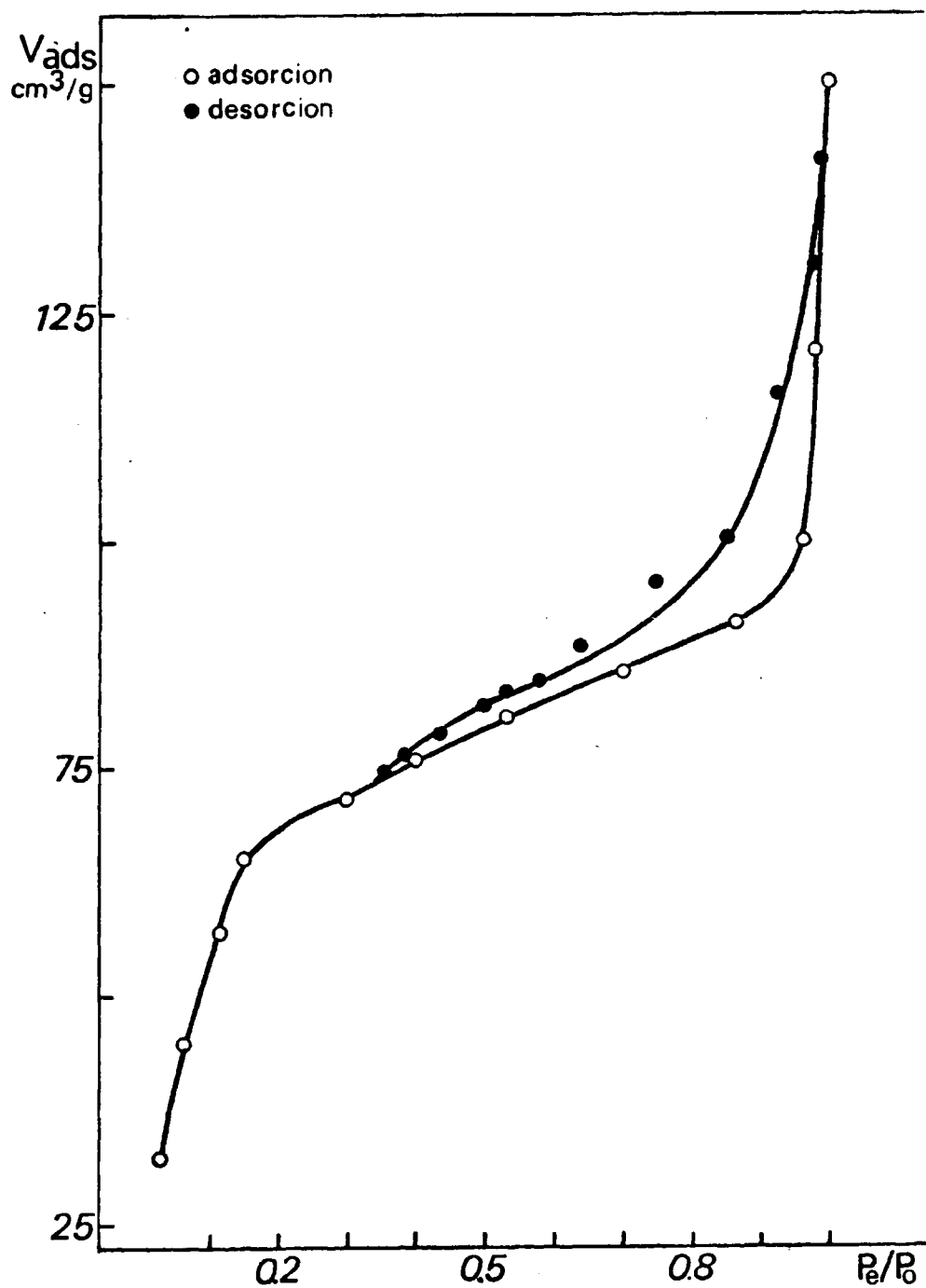


Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
A-2<sub>105</sub>

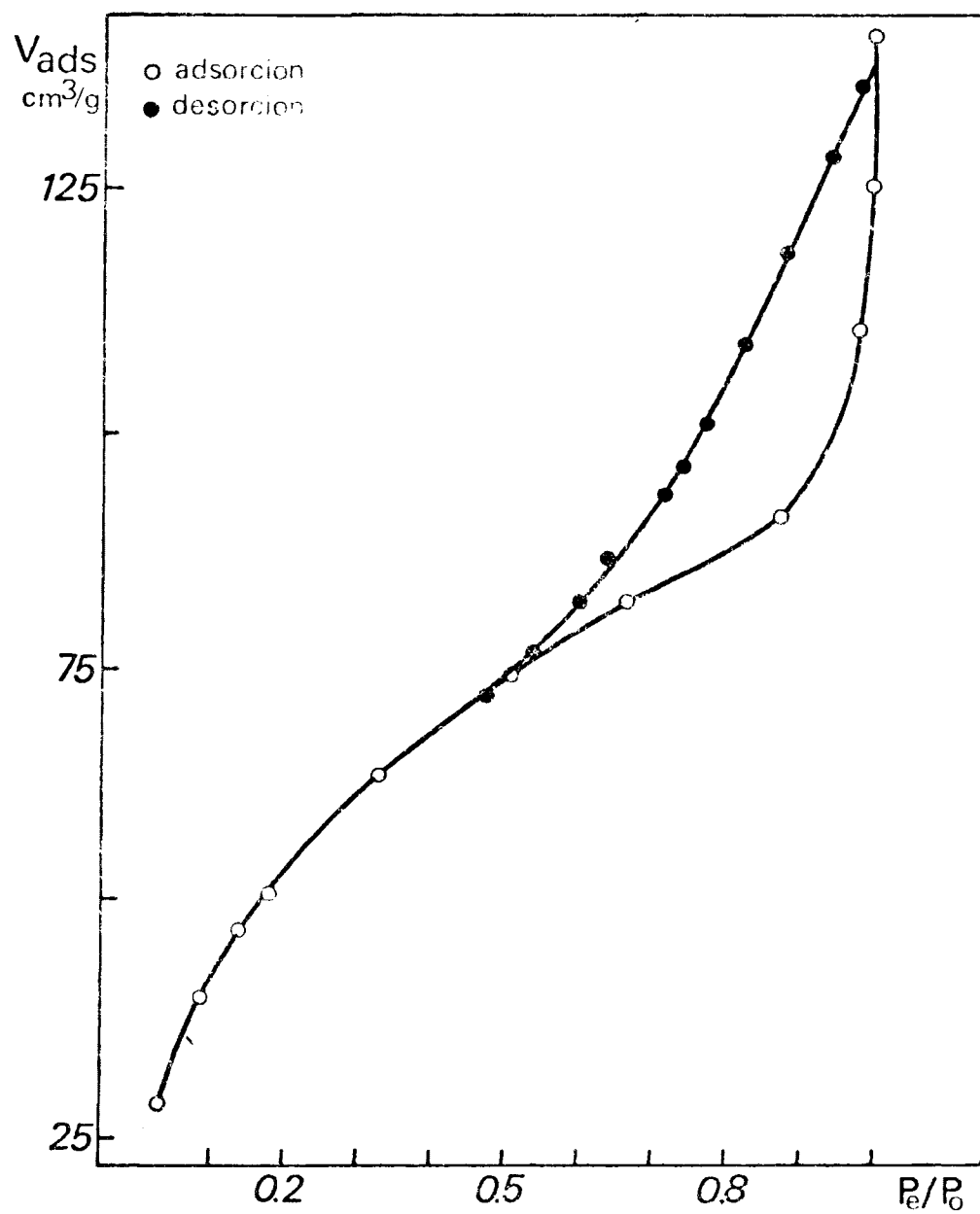


Figura 17. Isoterma de adsorción-desorción de la muestra  
A-2<sub>450</sub>

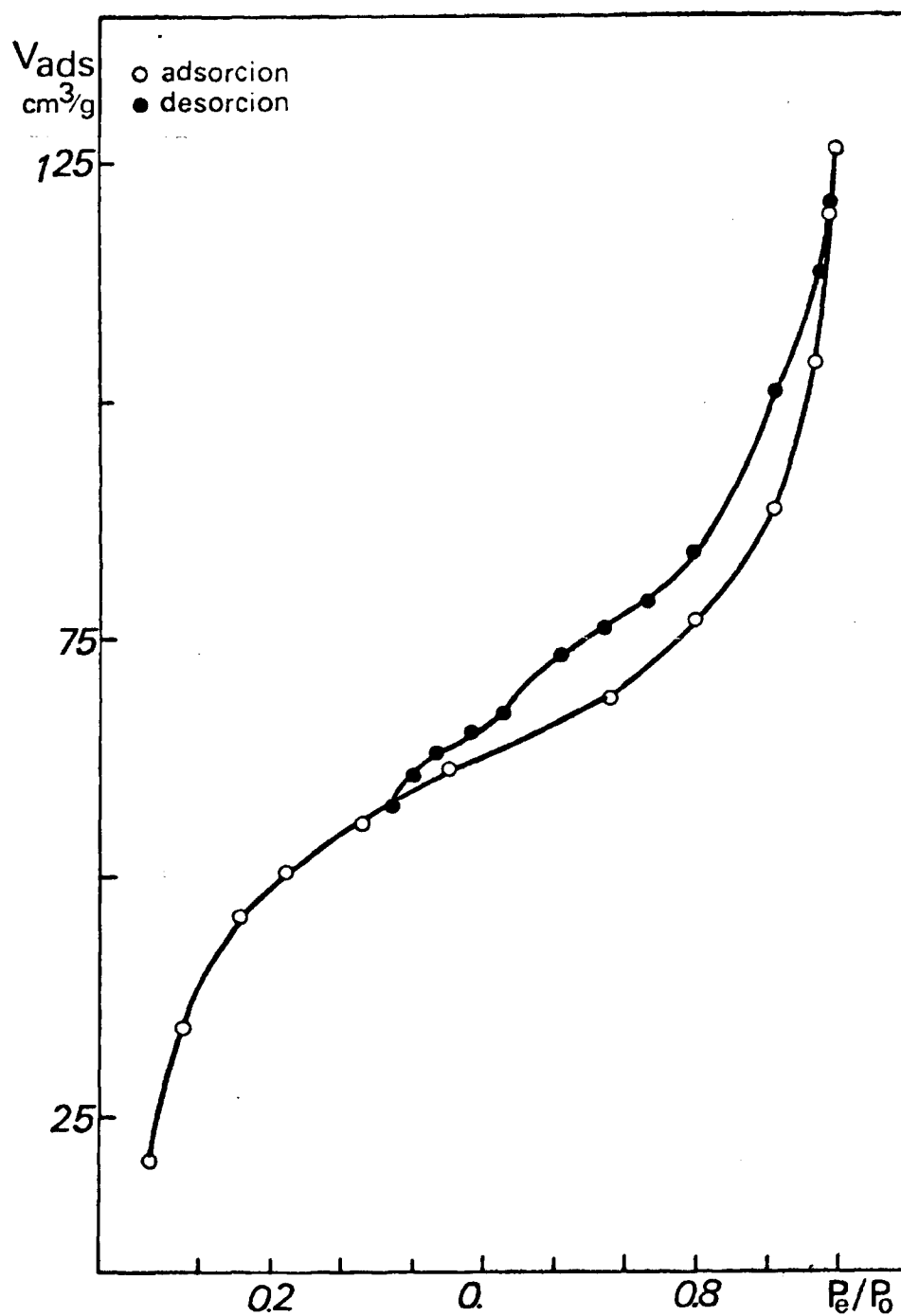


Figura.18. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
A-3<sub>105</sub>

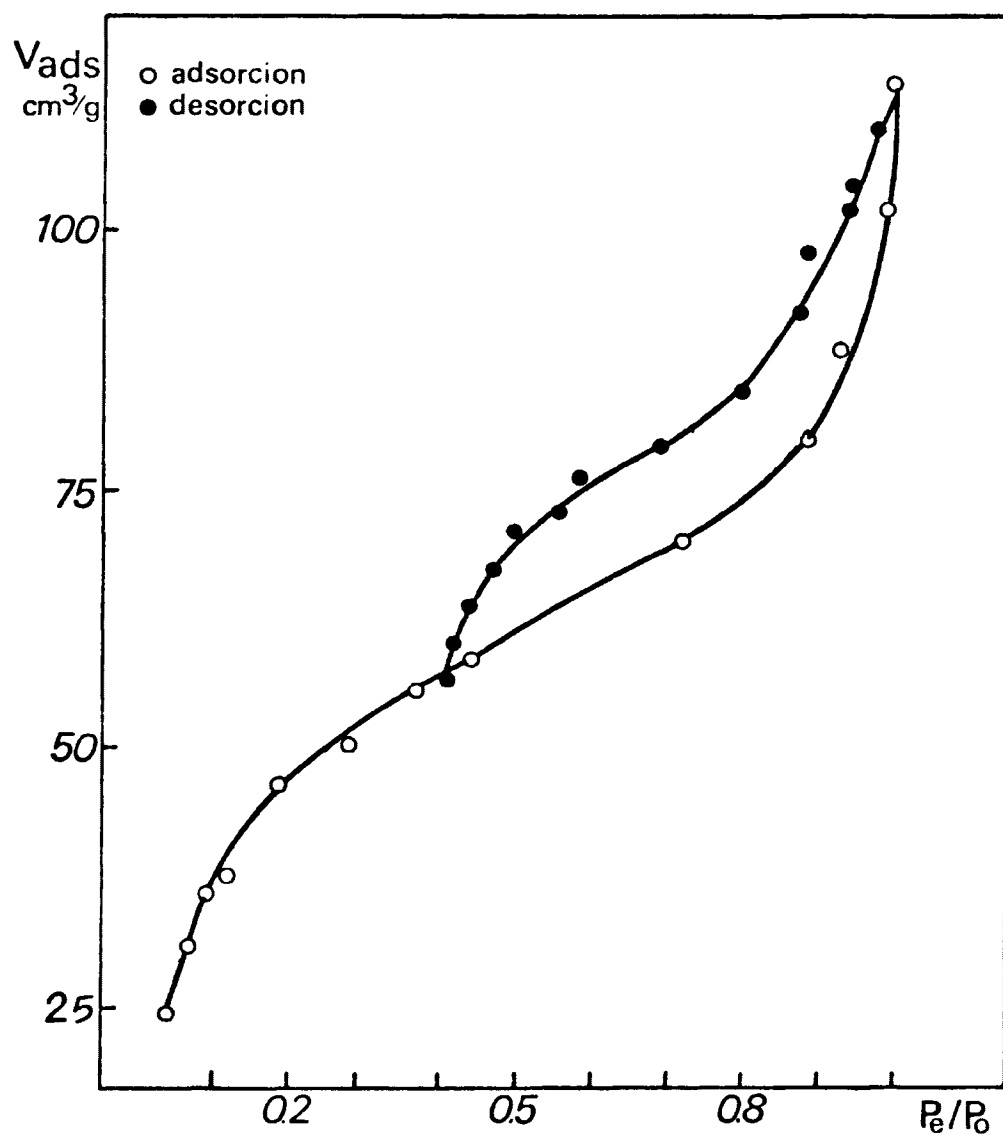


Figura 19. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
A-3<sub>450</sub>



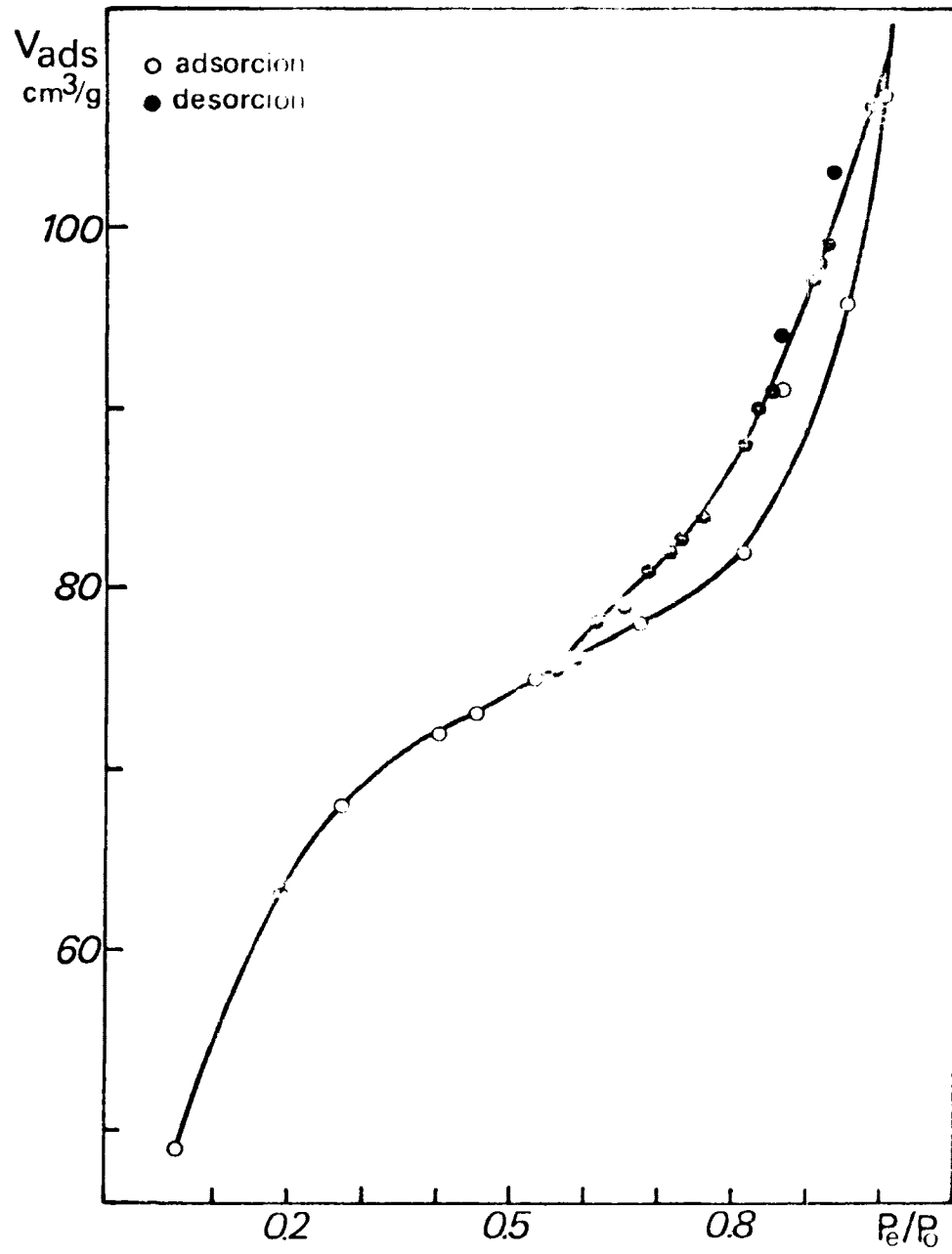


Figura 20. Isoterma de adsorción-desorción de la muestra.

B-1<sub>105</sub>

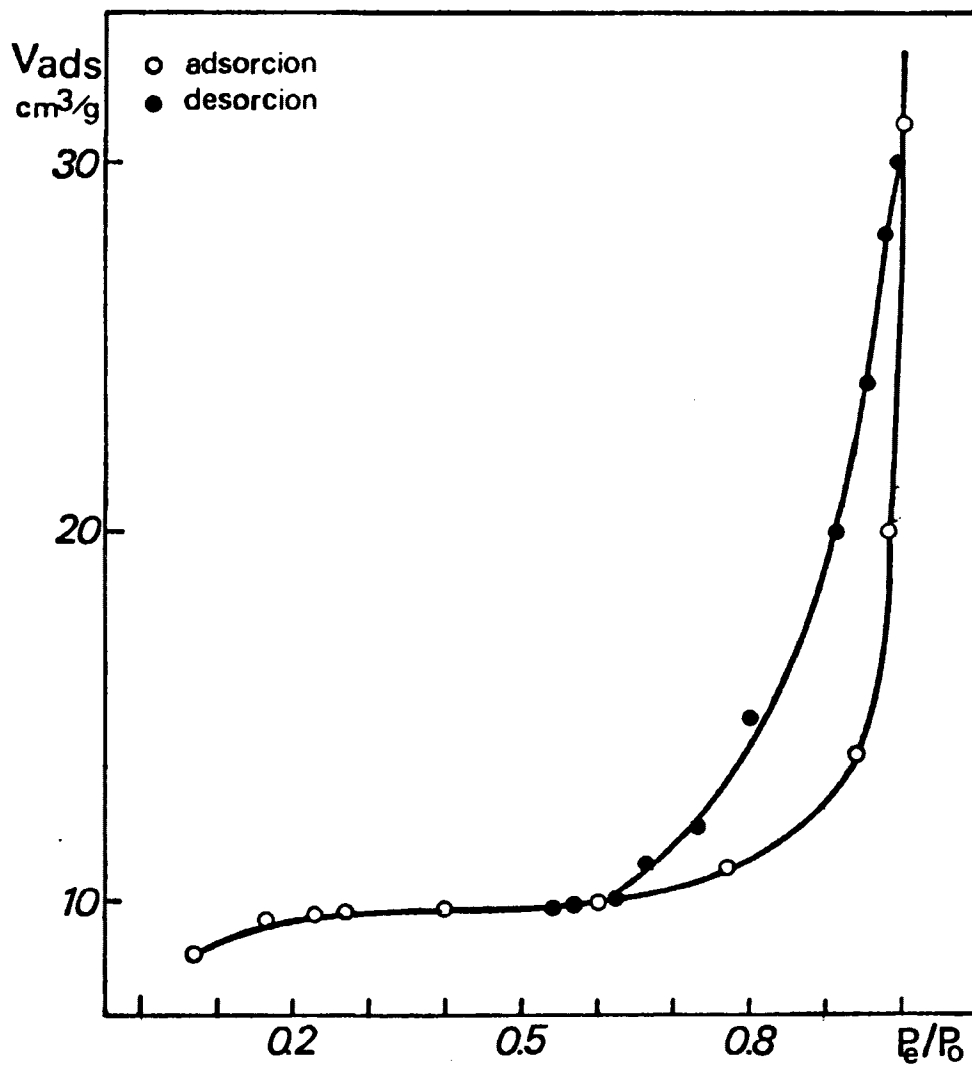


Figura 21. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
B-1<sub>450</sub>

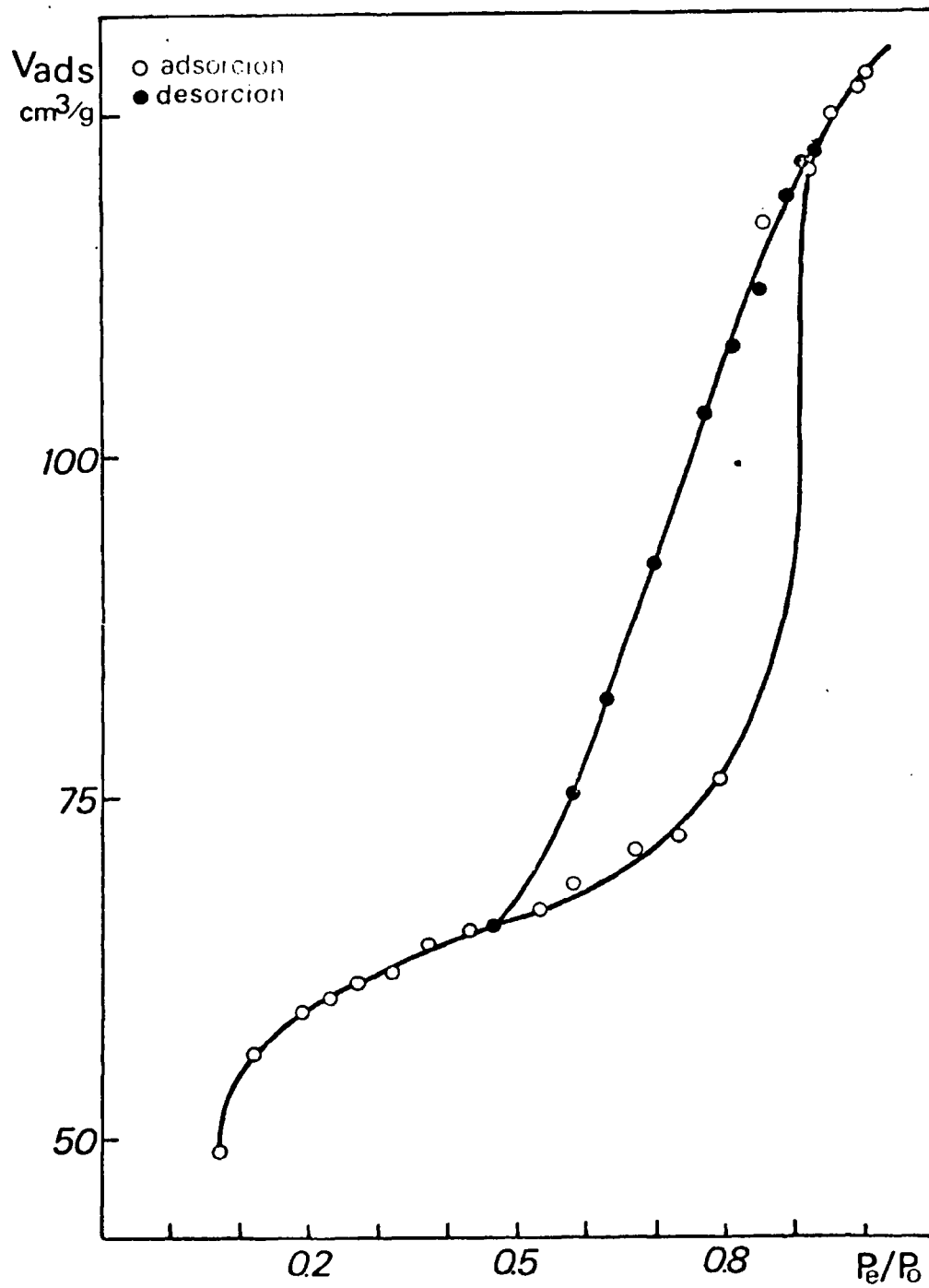


Figura 22. Isoterma de adsorción-desorción de la muestra  
B-2<sub>105</sub>

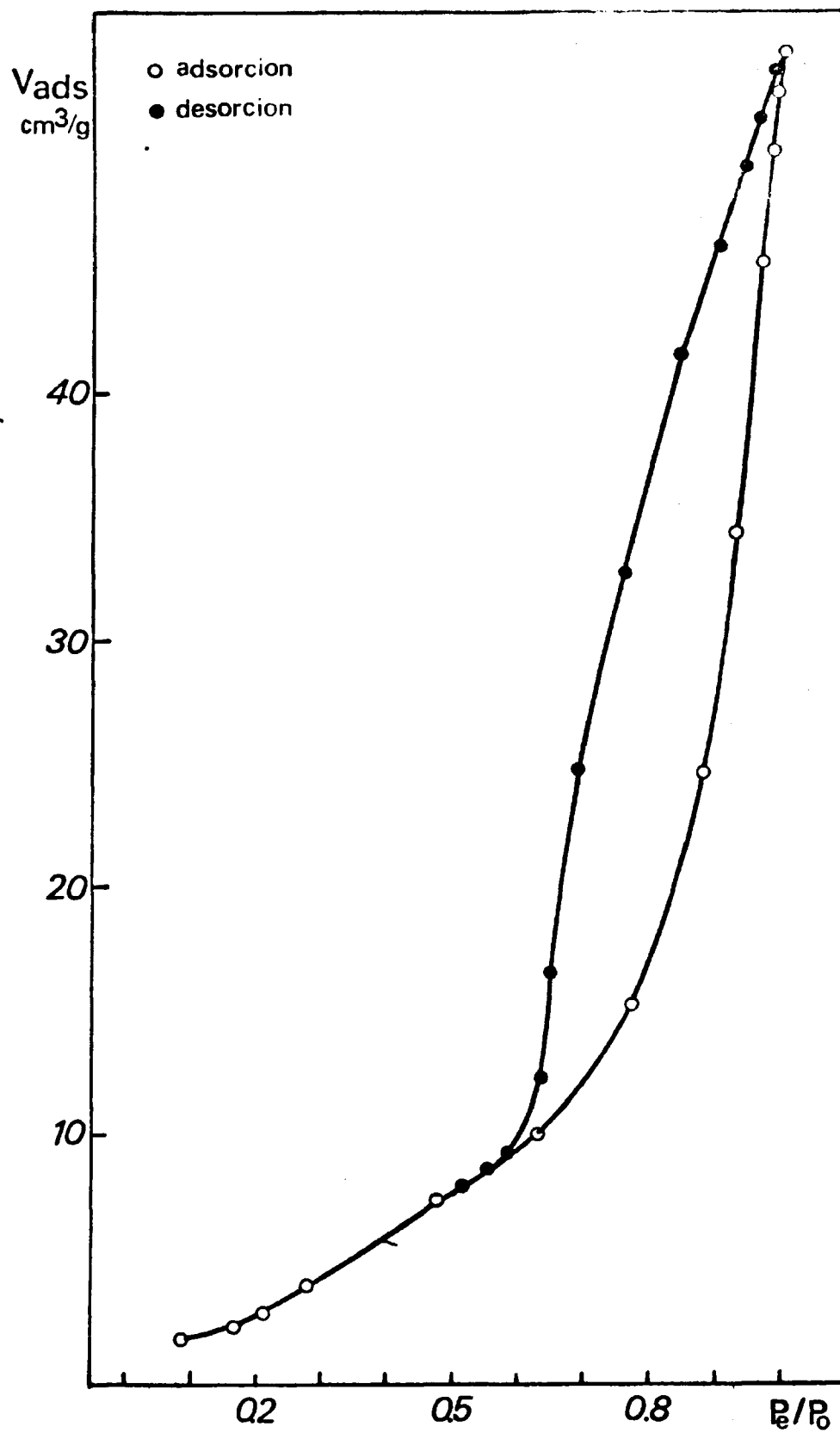


Figura 23. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
B-2<sub>450</sub>

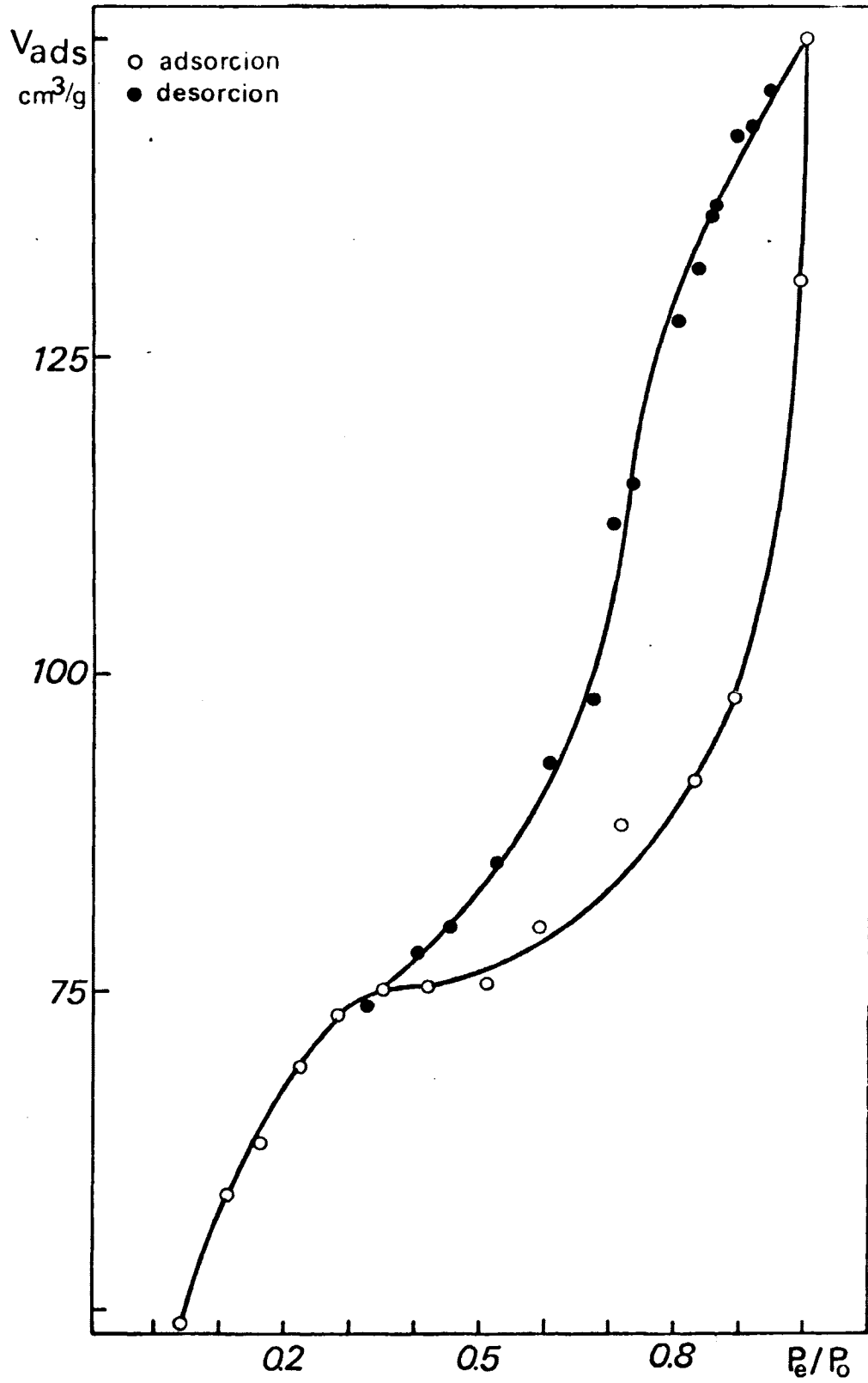


Figura 24. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
B-3<sub>105</sub>

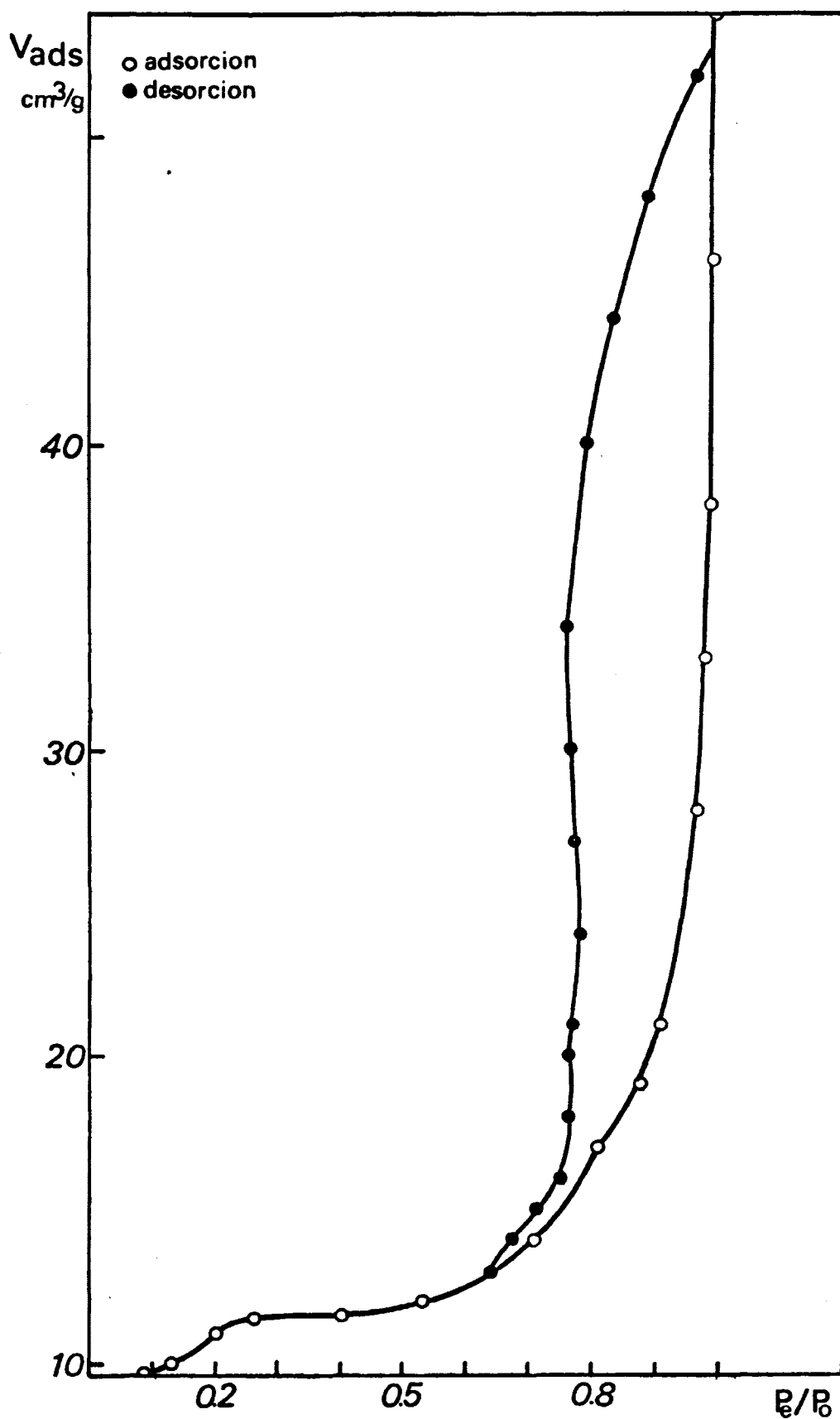


Figura 25. Isoterma de adsorción-desorción de la muestra  
B-3<sub>450</sub>

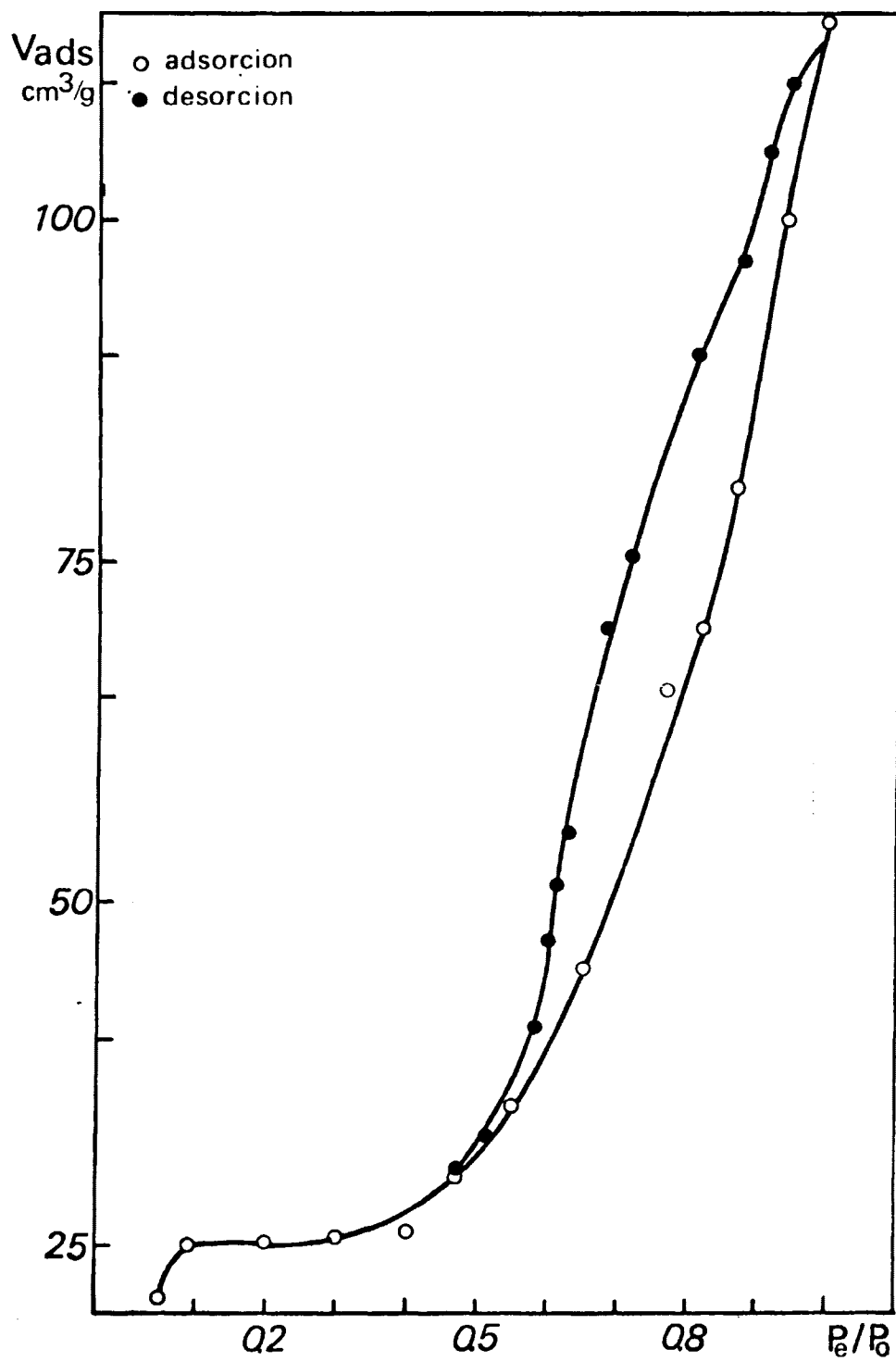


Figura 26. Isoterma de adsorción-desorción de la muestra  
B-4<sub>105</sub>

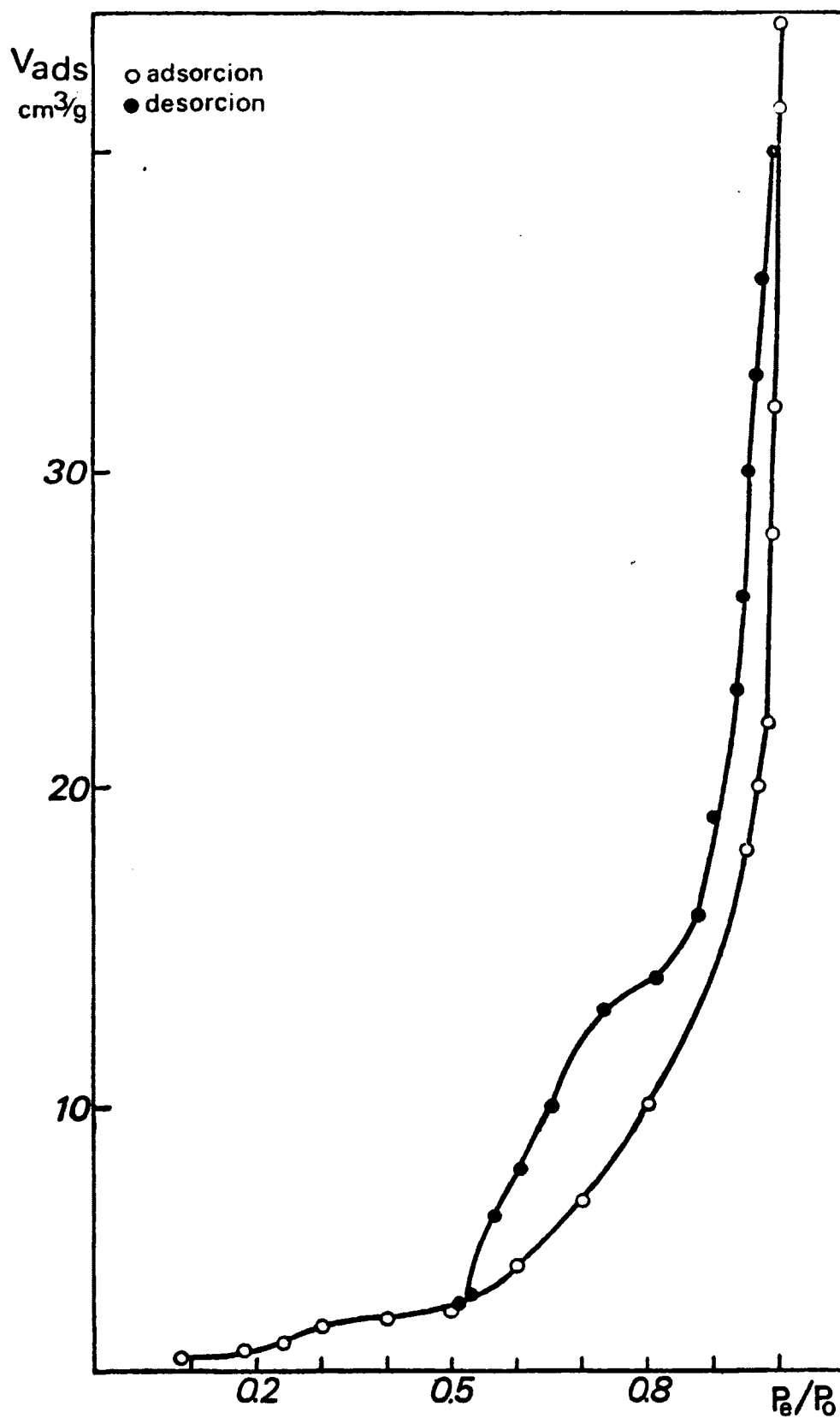


Figura 27. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra  
B-4<sub>450</sub>



### III.1.d. Límite de error en las medidas de superficie.

La superficie específica se ha calculado por la aplicación de la ecuación de BET en un intervalo de presiones escogido. Mediante ella se puede calcular  $V_m$  volumen de gas adsorbido por unidad de peso del xerogel (1 g.) cuando está cubierto de una capa monomolecular del gas. Como éste volumen está calculado en c.n., el número de moléculas que cubren la superficie de un gramo de muestra es:

$$N = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22400} \cdot V_m \text{ (} V_m \text{ en c.c./g.)}$$

La superficie ocupada por una molécula de nitrógeno supuesto líquido es  $16,2 \text{ \AA}^2$ ; por tanto la superficie de la unidad de masa de la muestra es:

$$S = N \cdot 19,2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{g}.$$

Como  $S$  es igual a una constante por  $V_m$ , el error relativo de la medida de superficie será:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta V_m}{V_m}$$

$V_m$  se ha calculado a partir de la pendiente de la isoterma de BET que vale:

$$\frac{1}{V_m} = \frac{1}{cV_m}$$

Como  $1/V_m c$  es pequeño frente a  $1/V_m$ , se puede despreciar.

Para la expresión de  $1/V_m$  se puede escribir:

$$\frac{1}{V_m} = \frac{\frac{P_2}{V_2(P_0 - P_2)} \cdot \frac{P_1}{V_1(P_0 - P_1)}}{\frac{P_2}{P_0} - \frac{P_1}{P_0}} = \frac{P_0(X_2 - X_1)}{P_2 - P_1}$$

y:

$$X_1 = \frac{P_1}{V_1(P_0 - P_1)} ; X_2 = \frac{P_2}{V_2(P_0 - P_2)}$$

de donde:

$$V_m = \frac{P_2 - P_1}{P_0(X_2 - X_1)}$$

La diferencial logarítmica será:

$$\frac{d V_m}{V_m} = -\frac{d P_1}{P_2 - P_1} + \frac{d P_2}{P_2 - P_1} - \frac{d P_0}{P_0} + \frac{d X_1}{X_2 - X_1} - \frac{d X_2}{X_2 - X_1}$$

$$\frac{d X_1}{X_1} = \frac{d P_1}{P_1} - \frac{d V_1}{V_1} - \frac{d P_0}{P_0 - P_1} + \frac{d P_1}{P_0 - P_1}$$

$$\frac{d X_2}{X_2} = \frac{d P_2}{P_2} - \frac{d V_2}{V_2} - \frac{d P_0}{P_0 - P_2} + \frac{d P_2}{P_0 - P_2}$$

$V_1$  y  $V_2$  representan los volúmenes gaseosos adsorbidos por unidad de masa del xerogel a las presiones  $P_1$  y  $P_2$ . Estas magnitudes están ligadas a las presiones y podemos expresarlas explícitamente en función de  $P_1$  y  $P_2$ .

Experimentalmente se mide el volumen  $V$  de gas adsorbido por la masa  $m$  del xerogel, por lo que el volumen adsorbido por gramo,  $V$ , será:

$$V = \frac{V}{m}$$

El error relativo de V:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\Delta v}{v}$$

Veamos el cálculo del error cometido en una medida particular de superficie, con el fin de ver el orden de magnitud y precisión de esta medida. Esta precisión será sensiblemente la misma en todos los casos.

La obtención de v requiere primeramente determinar el volumen del sistema de adsorción y el volumen muerto.

d<sub>1</sub>) Errores cometidos en la determinación del volumen del sistema de adsorción y el volumen muerto.

Al dejar expandir en el sistema de adsorción un volumen  $V_i$  de He que está contenido en la bureta a la presión p, la presión toma un valor  $p'$  más pequeño al ocupar la misma cantidad de gas el volumen  $V_i + V_r$ . Esta masa de gas se deja expandir en el portamuestras; la presión se hace  $p''$ , menor que  $p'$ , y el volumen  $V_i + V_r + V_x$ .

De acuerdo con la ley de los gases:

$$p \cdot V_i = p' (V_i + V_r) \text{ y } V_r = \frac{V_i (p - p')}{p'}$$

$$\frac{d V_r}{V_r} = \frac{d V_i}{V_i} + \frac{d p}{p - p'} - \frac{d p'}{p - p'} - \frac{d p'}{p'}$$

$$\frac{d V_r}{V_r} = \frac{d V_i}{V_i} + \frac{d p}{p - p'} - \frac{p dp'}{p' (p - p')}$$

El volumen muerto,  $V_x$ , del portamuestras está dado p

$$p V_i = p'' (V_i + V_r + V_x) \text{ y } V_x = \frac{p}{p''} V_i - V_i - V_r$$

$$d V_x = \left( \frac{V_i}{p''} - \frac{V_r}{p-p'} \right) dp + \left( \frac{p}{p''} - 1 - \frac{V_r}{V_i} \right) d V_i + \frac{p V_r}{p'(p-p')} dp' - \frac{p V_i}{p''^2} dp''$$

Sustituyendo los coeficientes de las diferenciales por sus valores numéricos en un caso determinado:

P = 220,00 mm de Hg.	V <sub>i</sub> = 5,00 c.c.
P' = 100,40 " " "	V <sub>r</sub> = 5,30 "
P'' = 88,50 " " "	V <sub>x</sub> = 2,10 "

$$dV_r = 0,86 dV_i + 0,03 dP - 0,07 dP'$$

$$dV_x = 0,62 dV_i - 0,14 dp'' + 0,07 dp' + 0,02 dp$$

En la bureta se lee V<sub>i</sub> con un error de:

$$\Delta V_i = \frac{1}{20} \text{ c.c.}$$

Las medidas de presión se han hecho mediante un visor que se desplaza sobre una regla graduada que da 1/10 mm de Hg. Como hacen falta dos lecturas para medir la presión:

$$\Delta p = \Delta p' + \Delta p'' = 0,2 \text{ mm de Hg.}$$

Sustituyendo en las expresiones de  $\Delta V_r$  e  $\Delta V_x$ :

$$\Delta V_r = 0,86.0,05 + 0,1.0,2 = 0,06 \text{ c.c.}$$

$$\Delta V_r = 0,06 \text{ c.c.}$$

$$\Delta V_x = 0,62.0,05 + 0,23.0,2 = 0,07 \text{ c.c.}$$

$$\Delta V_x = 0,07 \text{ c.c.}$$

d<sub>2</sub>) Errores cometidos en la medida de V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub>.

Sé introduce nitrógeno en la bureta y en las conducciones normales. Se parte de un volumen V<sub>i</sub>+V<sub>r</sub> de nitrógeno a la presión P<sub>i</sub>. Por otra parte, el volumen encerrado en el portamuestras será V<sub>x</sub>, a la presión P. Esta presión P es la del gas encerrado en la ampolla. El volumen inicial, reducido a c.n. es:

$$V = \frac{(V_i + V_r)P_i \cdot 273}{760 \cdot T} + \frac{V_x \cdot P \cdot 273}{760 \cdot T_{N_2}}$$

siendo T la temperatura ambiente y T<sub>N<sub>2</sub></sub> la temperatura del baño de N<sub>2</sub> líquido, expresadas ambas en °K.

A continuación se abre el portamuestras. En el equilibrio la presión es P<sub>1</sub> y el volumen:

$$V' = \frac{(V_i + V_r)P_1 \cdot 273}{760 \cdot T} + \frac{V_x \cdot P_1 \cdot 273}{760 \cdot T_{N_2}}$$

El volumen adsorbido es:

$$V_1 = \frac{(V_i + V_r)(P_1 - P_i)273}{760 \cdot T} + \frac{V_x(P_1 - P)273}{760 \cdot T_{N_2}}$$

Haciendo:

$$X_1 = \frac{(V_i + V_r)(P_1 - P_i)273}{760 \cdot T}$$

$$X_2 = \frac{V_x(P_1 - P)273}{760 \cdot T_{N_2}}$$

Se obtiene:

$$V_1 = X_1 + X_2$$

$$d V_1 = d X_1 + d X_2$$

$$\frac{d X_1}{X_1} = \frac{d V_i}{V_2 + V_r} + \frac{d V_r}{V_2 + V_r} + \frac{d P_1}{P_1 - P_i} - \frac{d P_i}{P_1 - P_i} - \frac{d T}{T}$$

$$\frac{d X_2}{X_2} = \frac{d V_x}{V_x} + \frac{d P_1}{P_2 - P} - \frac{d P}{P_1 - P}$$

$$d V_1 = \frac{X_1}{V_i + V_r} d V_i + \frac{X_1}{V_1 + V_r} d V_r + \frac{X_1}{P_1 - P_i} d P_1 - \frac{X_1}{P_1 - P_i} d P_i -$$

$$- \frac{X_1}{T} d T + \frac{X_2}{V_x} d V_x + \frac{X_2}{P_1 - P} d P_1 - \frac{X_2}{P_1 - P} d P$$

Sustituyendo los coeficientes de las diferenciales por sus valores numéricos:

P = 25,0 mm de Hg.	V <sub>i</sub> = 5,00 c.c.
P <sub>i</sub> = 24,0 " " "	V <sub>r</sub> = 4,30 "
P <sub>1</sub> = 49,10 " " "	V <sub>x</sub> = 2,10 "

$$T = 293^\circ K \quad ; \quad X_1 = 0,28 \text{ c.c.} \quad ; \quad X_2 = 0,24 \text{ c.c.}$$

$$d V_1 = 0,03 d V_i + 0,05 d V_r + 0,28 d P_1 - 0,01 d P_i -$$

$$- 0,001 d T + 0,11 d V_x + 0,009 d P_1 - 0,009 d P_i$$

El coeficiente de  $d P_1$  es despreciable frente a los de  $d P_i$  y  $d P$ , por lo que los términos:

$$\frac{X_1}{P_1 - P_i} d P_1 \text{ y } - \frac{X_2}{P_1 - P} d P_1$$

son eliminados de la expresión de  $d V_1$ .

Sustituyendo  $d V_r$  y  $d V_x$  por sus valores calculados

anteriormente, se obtiene:

$$d V_1 = 0,07 d V_i + 0,28 d P_1 - 0,001 d T + 0,001 d P - \\ - 0,01 d P_i - 0,002 d P' - 0,001 d P''.$$

Análogamente se calcula  $d V_2$ :

$$d V_2 = \frac{X'_1}{V_i + V_r} d V_i + \frac{X'_1}{V_i + V_r} d V_r + \frac{X'_1}{P_2 - P'_i} d P_2 - \frac{X'_1}{P_2 - P'_i} d P'_2 - \\ - \frac{X'_1}{T} d T + \frac{X'_2}{V_x} d V_x + \frac{X'_2}{P_2 - P'_i} d P_2 - \frac{X'_2}{P_2 - P'_i} d P'$$

Reemplazando los valores numéricos:

$$\begin{array}{ll} P' = 100,4 \text{ mm Hg.} & X'_i = 1,10 \text{ c.c} \\ P_i = 143,5 \text{ " "} & X'_1 = 1,50 \text{ " "} \\ P'_i = 250,1 \text{ " "} & V_i = 5,00 \text{ " "} \end{array}$$

$$d V_2 = 0,05 d V_i + 0,01 d P'_i - 0,005 d T - 0,002 d P' + \\ + 0,001 d P - 0,002 d P''$$

d<sub>3</sub>) Errores cometidos en la medida de la superficie.

$$d X_1 = X_1 \frac{d P_1}{P_1} - X_1 \frac{d V_1}{V_1} - \frac{X_1}{P_o - P_1} d P_o + \frac{X_1}{P_o - P_1} d P_1 \\ d X_2 = X_2 \frac{d P_2}{P_2} - X_2 \frac{d V_2}{V_2} - \frac{X_2}{P_o - P_2} d P_o + \frac{X_2}{P_o - P_2} d P_2$$

Para:

$$\begin{array}{ll} P_o = 800,0 \text{ mm Hg.} & V_1 = 30,10 \text{ c.c.} \\ P_1 = 50,1 \text{ " "} & V_2 = 40,21 \text{ " "} \\ P_2 = 170,3 \text{ " "} & X_1 = 0,40 \cdot 10^{-3} \\ & X_2 = 1,10 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Se obtiene:

$$d X_1 = 0,0079 \cdot 10^{-3} d P_1 - 0,01 \cdot 10^{-3} d V_1 - 0,05 \cdot 10^{-3} d P_0 + 0,05 \cdot 10^{-3} d P_1$$

$$d X_1 = 5 \cdot 10^{-5} d P_1 - 10^{-5} d V_1$$

$$d X_1 = 0,0064 \cdot 10^{-3} d P_2 - 0,027 \cdot 10^{-3} d V_2 - 0,0017 d P_0 + 0,0017 d P_2$$

$$d X_2 = 7 \cdot 10^{-6} d P_2 - 2 \cdot 10^{-5} d V_2$$

$$\frac{d V_m}{V_m} = 0,008 d P_1 - 0,008 d P_2 - 0,001 d P_0 + 0,7 \cdot 10^{-3} d X_1 - 0,7 \cdot 10^{-3} d X_2$$

Operando y sustituyendo las diferenciales por los correspondientes incrementos:

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} = 0,01 \Delta V_i + 0,0005 \Delta T + 0,04 \Delta P$$

$$\Delta T = 0,5^\circ K ; \quad \Delta P = 0,2 \text{ mm Hg} ; \quad \Delta V_i = 1/20 \text{ c.c.}$$

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta V}{V} = 9 \cdot 10^{-3}$$

El error relativo de las medidas de superficie alcanza un valor de 1% aproximadamente.

En consecuencia, en los valores de V será insegura la cifra de las centésimas, y en las que exceden de 10 lo serán las de las décimas.

Al determinar el límite de error, se ha supuesto que éstos se suman. Esto no ocurrirá frecuentemente y el error del resultado será generalmente menor que el límite que se le ha asignado.



### III.1.e. Resultados

En las tablas X, XI, XII y XIII se recogen los resultados de las experiencias de adsorción de nitrógeno por las diferentes muestras expresadas en  $\text{cm}^3$  de  $\text{N}_2$  a TPN, adsorbidos por gr. de muestra, a cada presión relativa  $P/P_0$ , en el intervalo comprendido entre  $P/P_0 = 0,05$  y  $P/P_0 = 0,35$ .

Los valores de  $V_m$  que figuran en dichas tablas, han sido calculados gráficamente a partir de la pendiente y ordenada en el origen de las rectas obtenidas representando los datos anteriores de acuerdo con la trasformada lineal de la ecuación de BET.

En la tabla IX.a, figuran los resultados obtenidos de las medidas de superficie específicas de las diferentes muestras.

Tabla IX a

Superficie específica, en  $\text{m}^2/\text{g}$ , de los xerogeles de óxido de circonio

<u>Muestra</u>	<u>Temperaturas(°C) del tratamiento térmico (a vacío)</u>			
	<u>105</u>	<u>250</u>	<u>400</u>	<u>450</u>
A-1				
S	14,99	13,10	12,80	12,56
A-2				
S	273	263	261	256
A-3				
S	199	192	167	163
B-1				
S	302	265	95	43
B-2				
S	276	130	58	16
B-3				
S	300	123	62	45
B-4				
S	98	32	16	10

Tabla IX a(Continuación)  
Superficie específica, en m<sup>2</sup>/g, de los xerogeles de óxido de circonio

<u>Muestra</u>	<u>Temperaturas(°C) del tratamiento térmico (al aire).</u>			
	<u>105</u>	<u>250</u>	<u>400</u>	<u>450</u>
A-1				
S	9,8	8,0	5,0	4,2
A-2				
S	249	230	115	40
A-3				
S	176	123	46	24
B-1				
S	208	175	90	38
B-2				
S	176	125	57	12
B-3				
S	298	115	26	5
B-4				
S	38	25	12	5

Tabla X

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^a$  de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie A.

Muestra A-1 en tratamiento a vacío

Muestra	A-1 <sub>105</sub>		A-1 <sub>250</sub>		A-1 <sub>400</sub>		A-1 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	22,97	0,0651	10,02	0,0811	6,43	0,1092	1,02	0,0774
	1,99	0,1017	1,10	0,1341	3,32	0,1410	0,72	0,1410
	1,55	0,1702	0,88	0,1564	1,10	0,2200	0,55	0,1709
	0,29	0,2034	0,55	0,2105	0,15	0,2500	0,21	0,2000
	$V_m = 3,44$		$V_m = 3,00$		$V_m = 2,93$		$V_m = 2,88$	

Muestra A-2 en tratamiento a vacío

Muestra	A-2 <sub>105</sub>		A-2 <sub>250</sub>		A-2 <sub>400</sub>		A-2 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	26,99	0,0269	21,91	0,0139	20,10	0,0912	10,15	0,1318
	10,42	0,0610	11,37	0,0895	9,81	0,1510	1,34	0,1600
	10,04	0,1115	8,33	0,0354	5,49	0,2420	1,23	0,2301
	7,05	0,1490	7,54	0,1435	4,42	0,2721	0,31	0,2700
	$V_m = 62,5$		$V_m = 60,32$		$V_m = 60,12$		$V_m = 58,71$	

Tabla X (Continuación)

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^a$  de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie A.

Muestra A-3 en tratamiento a vacío

Muestra	A-3 <sub>105</sub>		A-3 <sub>250</sub>		A-3 <sub>400</sub>		A-3 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	19,72	0,0342	15,52	0,0642	14,27	0,0852	12,73	0,0850
	14,24	0,0811	9,95	0,1047	4,56	0,1147	1,60	0,1211
	8,22	0,1314	1,29	0,1702	1,03	0,1514	0,51	0,1752
	3,55	0,1634	0,03	0,2024	0,03	0,1822	0,33	0,1964
	$V_m = 45,64$		$V_m = 44,12$		$V_m = 38,31$		$V_m = 35,09$	

Tabla XI

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^a$  de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie A.

Muestra A-1 en tratamiento al aire

Muestra	A-1 <sub>105</sub>		A-1 <sub>250</sub>		A-1 <sub>400</sub>		A-1 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	11,34	0,0716	5,20	0,0800	3,41	0,1117	1,15	0,0901
	2,41	0,1122	1,17	0,1512	1,00	0,1540	0,27	0,1815
	1,30	0,1914	0,70	0,1745	0,51	0,2831	0,10	0,2431
	0,50	0,2213	0,42	0,2472	0,20	0,2900	0,03	0,2700
	$V_m = 2,24$		$V_m = 1,8$		$V_m = 1,14$		$V_m = 0,97$	

Muestra A-2 en tratamiento al aire

Muestra	A-2 <sub>105</sub>		A-2 <sub>250</sub>		A-2 <sub>400</sub>		A-2 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	19,52	0,0789	14,44	0,0499	10,40	0,0900	5,33	0,1421
	12,21	0,1134	8,31	0,1003	3,27	0,1500	1,49	0,1802
	8,42	0,1620	4,15	0,1542	1,50	0,2513	1,31	0,2407
	5,00	0,2000	3,17	0,2231	1,00	0,2608	0,61	0,2634
	$V_m = 57,33$		$V_m = 52,98$		$V_m = 26,37$		$V_m = 9,17$	

Tabla XI (Continuación)

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^a$  de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido por cada presión relativa. Serie A.

Muestra A-3 en tratamiento al aire

Muestra	A-3 <sub>105</sub>		A-3 <sub>250</sub>		A-3 <sub>400</sub>		A-3 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	9,34	0,0310	8,54	0,0723	5,10	0,1019	4,92	0,0931
	8,29	0,0745	7,42	0,1014	3,57	0,2114	1,42	0,1843
	7,41	0,1300	3,21	0,1541	2,27	0,2702	0,72	0,2632
	5,17	0,1843	2,51	0,2327	1,88	0,2931	0,27	0,2830
	$V_m = 40,36$		$V_m = 28,21$		$V_m = 10,55$		$V_m = 5,50$	

Tabla XII

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^s$  de ebullición, en c.c de gas, c.n, por gramo de sólido  
a cada presión relativa: Serie -B

Muestra B-1 en tratamiento a vacío

Muestra	B-1 <sub>105</sub>		B-1 <sub>250</sub>		B-1 <sub>400</sub>		B-1 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	54,17	0,0675	32,97	0,1625	8,59	0,0723	7,00	0,0620
	8,49	0,0963	1,58	0,1888	0,93	0,1652	1,34	0,1500
	1,07	0,1438	0,96	0,2463	0,07	0,2310	0,80	0,2101
	0,77	0,1825	1,29	0,2988	0,20	0,2723	0,15	0,2531
	$V_m = 69,26$		$V_m = 60,77$		$V_m = 21,78$		$V_m = 9,86$	

Muestra B-2 en tratamiento a vacío

Muestra	B-2 <sub>105</sub>		B-2 <sub>250</sub>		B-2 <sub>400</sub>		B-2 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	34,38	0,0884	12,87	0,1055	2,47	0,0912	2,40	0,0800
	3,35	0,1442	2,06	0,1818	0,37	0,1637	0,30	0,1500
	1,77	0,1891	1,22	0,2327	0,61	0,2037	0,20	0,2200
	1,16	0,2181	0,44	0,2642	1,03	0,2250	0,23	0,2275
	$V_m = 63,30$		$V_m = 29,81$		$V_m = 13,30$		$V_m = 3,72$	



Tabla XII (Continuación)

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^s$  de ebullición, en c.c de gas, c.n, por gramo de sólido a cada presión relativa: Serie B.

Muestra B-3 en tratamiento a vacío

Muestra	B-3 <sub>105</sub>		B-3 <sub>250</sub>		B-3 <sub>400</sub>		B-3 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	35,96	0,0529	30,10	0,0503	8,52	0,0903	9,79	0,0761
	25,53	0,1161	3,23	0,0966	0,77	0,1406	0,68	0,1316
	7,34	0,1496	1,74	0,1858	0,35	0,2800	0,25	0,1702
	3,28	0,1961	0,49	0,2181	0,21	0,2991	0,03	0,2231
	$V_m = 68,80$		$V_m = 28,21$		$V_m = 14,22$		$V_m = 10,32$	

Muestra B-4 en tratamiento a vacío

Muestra	B-4 <sub>105</sub>		B-4 <sub>250</sub>		B-4 <sub>400</sub>		B-4 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	22,64	0,0503	2,28	0,0929	1,87	0,0761	0,99	0,0870
	2,24	0,0916	0,03	0,1319	0,02	0,0910	0,33	0,0950
	0,29	0,1987	0,02	0,2412	0,01	0,2390	0,02	0,02215
	0,13	0,2401	0,01	0,2696	0,01	0,2585	0,01	0,02731
	$V_m = 22,47$		$V_m = 7,33$		$V_m = 3,66$		$V_m = 2,29$	

Tabla XIII

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^a$  de ebullición, en c.c de gas, c.n, por gramo de sólido a cada presión relativa: Serie-B

Muestra B-1 en tratamiento al aire

Muestra	B-1 <sub>105</sub>		B-1 <sub>250</sub>		B-1 <sub>400</sub>		B-1 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	42,13	0,0400	22,72	0,0464	11,85	0,0666	10,71	0,0787
	9,33	0,1047	10,84	0,1200	2,46	0,1078	3,07	0,1137
	7,47	0,1882	5,84	0,1741	1,49	0,1466	2,43	0,1575
	2,59	0,2352	4,58	0,2567	0,99	0,1818	1,04	0,2275
	$V_m = 47,71$		$V_m = 40,19$		$V_m = 20,83$		$V_m = 8,81$	

Muestra B-2 en tratamiento al aire

Muestra	B-2 <sub>105</sub>		B-2 <sub>250</sub>		B-2 <sub>400</sub>		B-2 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	35,71	0,0836	6,29	0,0809	8,85	0,1341	8,13	0,1012
	5,41	0,2181	3,07	0,1153	1,06	0,1841	0,95	0,1740
	1,78	0,2606	2,45	0,1472	0,48	0,2207	0,71	0,2185
	0,85	0,3030	2,10	0,1901	0,27	0,2463	0,59	0,2629
	$V_m = 40,32$		$V_m = 28,69$		$V_m = 13,15$		$V_m = 53,62$	

Tabla XIII (Continuación)

Adsorción de  $N_2$  a su  $t^a$  de ebullición, en c.c de gas, c.n, por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie B.

Muestra B-3 en tratamiento al aire

Muestra	B-3 <sub>105</sub>		B-3 <sub>250</sub>		B-3 <sub>400</sub>		B-3 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	36,30	0,0518	32,44	0,0503	7,24	0,0901	6,52	0,0732
	28,91	0,1221	4,89	0,0966	1,59	0,1829	0,51	0,1517
	6,51	0,1516	2,24	0,1541	0,88	0,2561	0,40	0,1800
	2,29	0,2214	0,51	0,2210	0,56	0,2900	0,01	0,2502
	$V_m = 68,34$		$V_m = 26,37$		$V_m = 5,96$		$V_m = 5,7$	

Muestra B-4 en tratamiento al aire

Muestra	B-4 <sub>105</sub>		B-3 <sub>250</sub>		B-3 <sub>400</sub>		B-3 <sub>450</sub>	
	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$	$V_{ads}$	$P/P_o$
	20,51	0,0510	2,00	0,0900	1,50	0,0620	1,00	0,0815
	1,32	0,0899	0,10	0,1815	0,05	0,0918	0,61	0,0900
	0,26	0,1914	0,04	0,2210	0,03	0,2390	0,03	0,0224
	0,10	0,2500	0,02	0,2716	0,01	0,2731	0,01	0,0295
	$V_m = 17,43$		$V_m = 2,29$		$V_m = 1,14$		$V_m = 1,14$	

### III.2 DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DEL VOLUMEN DE POROS A PARTIR DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION

#### III.2 a: Principio del método.

Conociendo las isotermas de desorción se puede obtener el radio de poros más frecuente de un material mono-disperso, empleando la ecuación de KELVIN:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot R_k}$$

Esta ecuación relaciona la presión relativa,  $P/P_0$ , a que tiene lugar la desorción del gas y el radio del menisco líquido formado en el interior del capilar,  $R_k$ . En esta expresión, que nos indica el fenómeno de condensación capilar durante el proceso de adsorción:

$\sigma$  = Tensión superficial.

$V_m$  = Volumen molar del líquido a la  $t^a$  de la experiencia.

$T$  = Temperatura de la experiencia.

$\theta$  = Angulo de contacto.

$R$  = Constante de los gases.

Fenomenológicamente indica el hecho observado de que la tensión de vapor  $P$  de una superficie líquida cóncava (la que forma el líquido condensado en el interior de los poros) es inferior a la correspondiente a una superficie líquida plana,  $P_0$ , e indica una relación cuantitativa entre el logaritmo de  $P/P_0$  y el radio del menisco líquido,  $R_k$ , que con suficiente aproximación puede suponerse igual al radio del capilar.

De la forma de las isotermas obtenidas, figuras 14 a 27, se puede deducir la porosidad de las muestras obtenidas.

ANDERSON admite que la adsorción se debe fundamentalmente a la condensación capilar, y que para cada presión el punto correspondiente en la rama de desorción de la isoterma representa el volumen de líquido condensado en todos los poros de radio inferior al que satisface la ecuación de KELVIN. Se puede obtener una curva de volúmenes desorbidos (calculados como líquido) en función del radio de poros, sin más que transformar las presiones relativas  $P/P_0$  en los correspondientes valores de los radios de poros. La pendiente de dicha curva en cada uno de sus puntos (que se determina gráficamente) representa la frecuencia del tamaño de poro y será, en resumen, la función de distribución buscada.

Sin embargo, el proceso de adsorción no es debido únicamente a la condensación capilar, sino que a ésta ha de superponerse la adsorción multilaminar en las paredes internas de los capilares; ya que, si suponemos solamente la adsorción capilar se llega a unos valores de los radios de poros, que se ha comprobado son demasiado pequeños.

WHEELER desarrolló las ideas de ANDERSON introduciendo las modificaciones necesarias para tener en cuenta la adsorción multilaminar. Hizo las siguientes suposiciones:

1) En un punto cualquiera de la rama de desorción de la isoterma, los poros cuyo radio es inferior a un cierto valor,  $R_c$ , permanecen llenos de líquido. Los que tienen un radio mayor que  $R_c$  quedan recubiertos de una capa de moléculas adsorbidas, de espesor  $t$ .

2) El radio efectivo del menisco líquido de un poro de radio  $R_c$ , al que puede aplicarse la ecuación de KELVIN, no es  $R_c$  sino  $R_c - t$ , de acuerdo con lo aceptado en el supuesto anterior.

Según los supuestos establecidos el radio máximo "verdadero" de los poros que permanecen llenos de líquido a una presión  $p$ , es:

$$R_c = R_k + t$$

$$R_c = t + \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

Mediante esta ecuación, si conociésemos  $t$  como función de  $p$ , se puede calcular  $R_c$ .

Con estos supuestos, veamos cómo puede obtenerse la ecuación de la isoterma de adsorción.

Sea  $V_s$  el volumen, expresado como líquido, adsorbido en un punto cualquiera de la isoterma:

$$V_s = V_c + V_m \quad (1)$$

en la que:

$V_c$  = volumen de líquido contenido en los poros de radio  $< R_c$ .

$V_m$  = volumen adsorbido en las paredes de los poros de radio  $> R_c$ , en los que, como se ha dicho, no hay líquido condensado.

Se puede introducir la función de distribución  $L(R)dR$ , definida como la longitud (por gramo de adsorbente) de todos los poros comprendidos entre  $R$  y  $R+dR$ :

$$V_c = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR$$

Considerando  $V_m$  como el volumen de una capa cilíndrica de radios  $R$  y  $R-t$ :

$$V_m = \int_{R_c}^{\infty} \pi(R^2 - (R-t)^2) L(R) dR = t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR$$

En esta expresión el límite superior de la integral se interpreta físicamente como el valor del radio de poros por encima del cual se produce la condensación interparticular a la presión de saturación.

Llevando estos valores a (1):

$$V_s = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR + t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR$$

La superficie de los poros de radio  $>R_c$  es  $S_c$ :

$$S_c = \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR$$

La longitud de los poros de radio  $>R_c$  es  $L_c$ :

$$L_c = \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR$$

Teniendo esto en cuenta, resulta:

$$V_s = V_c + tS_c - \pi t^2 L_c$$

Esta ecuación nos indica que: El volumen adsorbido, a cualquier presión, es igual al volumen condensado en los capilares de radio  $R_c$ , más el volumen ( $tS_c$ ) de la capa adsorbida (de espesor  $t$ ) en la superficie libre de los poros vacíos de condensado, menos un término de corrección ( $\pi t^2 L_c$ ) que tiene en cuenta el que el volumen de una capa de espesor  $t$  y área  $S_c$  es inferior a  $tS_c$  debido a la curvatura de los poros.

Sea  $V_g$  el volumen total adsorbido por gramo a la presión de saturación. Expresándolo como líquido es evidente que será igual al volumen de todos los capilares de radios comprendidos entre 0 e  $\infty$  (300 Å).

$$V_g = \int_0^{\infty} \pi R^2 L(R) dR = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR + \int_{R_c}^{\infty} \pi R^2 L(R) dR$$

Teniendo en cuenta (1):

$$V_g - V_s = V_g - V_c - V_m$$

Sustituyendo  $V_c$ ,  $V_m$  y  $V_g$  por sus correspondientes expresiones, se puede escribir:

$$\begin{aligned} V_g - V_s &= \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR + \int_0^{\infty} \pi R^2 L(R) dR - \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR - \\ &\quad - \left( t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR \right) = \\ &\quad \int_{R_c}^{\infty} (\pi R^2 - 2\pi R t + \pi t^2) L(R) dR \\ V_g - V_s &= \int_{R_c}^{\infty} \pi (R-t)^2 L(R) dR \end{aligned} \quad (2)$$

Esta ecuación nos indica que: El volumen de los poros que están parcialmente llenos viene dado por la suma de los volúmenes de los capilares de radio efectivo  $R-t$ , recubierto de una capa de espesor  $t$ .

En la expresión (2) se pueden obtener experimentalmente  $V_g$  y  $V_s$  mientras que  $R$  y  $t$  son funciones de la presión. Por tanto, para integrar dicha expresión es necesario conocer  $L(R)$  o admitir para la misma una forma determinada que puede ser la distribución de MAXWELL o de GAUSS. Este método analítico de cálculo exige proceder por tanteos hasta encontrar unos parámetros adecuados para  $L(R)$ .

La ecuación (2) puede calcularse, no obstante, con suficiente aproximación numérica, tal y como han hecho BARRETT, JOYNER y HALENDA por un lado, y PIERCE por otro.



El método de cálculo de PIERCE es más simple que el de B.J.H.; pero con los valores que utiliza su autor para la multicapa se obtienen en general resultados bajos para el volumen de poros y la superficie específica. Si se toman para  $t$  los valores propuestos por HALSEY para la monocapa:

$$t(\text{\AA}) = 4,3 \left( \frac{5}{\text{en } P_0/P} \right)^{1/3}$$

el método de PIERCE da resultados muy concordantes con los obtenidos por B.J.H y MONTARNAL, que, aunque son más rigurosos desde el punto de vista matemático, son mucho más laboriosos y lentos.

Por las razones de sencillez expuestas, en el presente trabajo se utilizará el método de PIERCE para el análisis de las isotermas de adsorción, con la introducción de los valores de  $t$  dados por la ecuación de HALSEY.

### III.2.b. Técnica experimental y modo de operar

El aparato utilizado es el descrito en el apartado III.1.b.

El modo de operar es también el mismo, pero en este caso, se va introduciendo  $N_2$  en el portamuestras hasta que  $\frac{P}{P_0} = 1$ . Es decir, cuando el portamuestras alcanza la presión de saturación a la temperatura de la experiencia se ha llegado al punto final del tramo de adsorción.

A continuación, y con el portamuestras cerrado, se establece una presión relativa de 0,98 y se abre el portamuestras, con lo que se desorbe una cierta cantidad de  $N_2$  y se desequilibra el Hg en el manómetro diferencial; se equilibra este aumentando el volumen del sistema de adsor-

ción por medio de las buretas y se continúa hasta que el manómetro diferencial esté en equilibrio. Mediante un balance de materia se calcula la cantidad de  $N_2$  adsorbido (se expresa en c.c en c.n) y restándola del volumen total adsorbido en la etapa de adsorción se obtiene el volumen correspondiente al primer punto de desorción. A continuación se disminuye la presión hasta 0,96 y se hacen las mismas operaciones, continuando el proceso hasta presiones relativas del orden de 0,20.

### III.2.c. Corrección de la no idealidad del $N_2$ a bajas temperaturas.

A una temperatura del orden de  $77^{\circ}12$ , el  $N_2$  no se comporta como un gas ideal y es necesario efectuar una corrección que se obtiene sin más que multiplicar  $V_m$  por el factor  $1+\alpha P$ ,, donde  $P$  es la presión de equilibrio expresada en mm. de Hg y  $\alpha$  una constante característica del gas a cada temperatura. El valor de  $\alpha$  en el caso del  $N_2$  a su temperatura de ebullición es  $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}^{-1}$ .

En todas las medidas efectuadas se ha tenido en cuenta dicha corrección. En la Tabla XIV se presenta un ejemplo de la aplicación de la citada corrección a una isoterma de adsorción correspondiente a la muestra B-1<sub>105</sub>, en la que se advierte que esta es tanto más importante cuanto más alta es la presión. La influencia de la corrección se refleja en un aumento de  $V_m$ , con lo que el volumen realmente adsorbido por la muestra es menor.

Tabla XIV

Ejemplo de cálculo de la corrección del "volumen muerto" del portamuestras, debida a la no idealidad del  $N_2$ .

<u>P</u>	<u><math>\alpha P(*)</math></u>	<u><math>1+\alpha P</math></u>	<u><math>V_m</math></u>	<u><math>V_m^{*}(*)</math></u>
43,00	0,0027	1,0027	2,70	2,70
152,00	0,0098	1,0098	9,57	9,66
216,00	0,0140	1,0140	13,61	13,80
329,00	0,0213	1,0213	20,73	21,17
365,00	0,0237	1,0237	23,00	23,54
429,00	0,0278	1,0278	27,03	27,78
548,00	0,0356	1,0356	34,53	35,75
661,00	0,0429	1,0429	41,65	43,43
700,00	0,0455	1,0455	44,11	46,11
815,00	0,0529	1,0529	51,36	54,07
854,00	0,0555	1,0555	53,81	56,79

(\*)  $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm.Hg}^{-1}$

(\*)  $V_m^{*} = V_m (1 + \alpha P)$

Tabla XV

Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición.

A-1 <sub>105</sub>				A-1 <sub>450</sub>				A-2 <sub>105</sub>			
Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción	
$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V
0,020	1,20	0,960	29,50	0,073	1,80	0,993	26,50	0,027	32,17	0,986	141,32
0,066	2,00	0,930	28,01	0,136	2,35	0,967	24,10	0,061	44,59	0,966	130,00
0,133	3,00	0,920	25,00	0,210	2,80	0,960	22,65	0,112	56,55	0,920	116,02
0,200	3,50	0,911	19,45	0,293	3,10	0,946	20,00	0,149	64,95	0,846	100,00
0,300	4,00	0,901	13,03	0,461	3,40	0,940	17,65	0,333	71,00	0,733	92,50
0,400	4,31	0,890	11,30	0,527	3,55	0,930	15,20	0,400	76,00	0,633	87,53
0,493	4,51	0,880	9,27	0,600	3,61	0,930	12,65	0,530	80,02	0,566	84,39
0,566	4,71	0,860	7,10	0,734	3,81	0,930	10,00	0,700	85,05	0,533	83,00
0,666	5,00	0,850	6,13	0,873	4,99	0,921	8,65	0,860	91,03	0,500	81,58
0,800	5,31	0,800	5,80	0,966	8,01	0,883	7,31	0,960	100,00	0,433	78,61
0,886	6,01	0,740	5,73	0,986	10,90	0,840	6,52	0,980	121,11	0,380	76,42
0,953	7,22	0,700	5,60	0,987	12,50	0,776	5,67	1,000	146,10	0,346	74,03
0,971	9,03	0,630	5,42	0,990	18,02	0,700	4,60				
0,978	11,21	0,600	5,22	0,995	21,32	0,653	4,10				
0,980	15,80	0,560	5,00	1,000	27,93	0,621	3,50				
0,983	22,23	0,501	4,56								
0,990	27,05										
1,000	30,51										

Tabla (continuación)

Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición.

A-2 <sub>450</sub>				A-3 <sub>105</sub>				A-3 <sub>450</sub>			
Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción	
$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V
0,027	29,00	0,973	135,15	0,034	19,72	0,986	122,51	0,037	22,50	0,976	112,50
0,093	40,01	0,940	128,00	0,081	33,96	0,966	115,13	0,066	30,00	0,953	106,75
0,143	46,50	0,881	117,75	0,134	42,18	0,913	102,50	0,093	35,01	0,894	100,00
0,183	50,75	0,820	108,25	0,163	45,65	0,886	95,31	0,133	36,00	0,876	94,01
0,333	63,00	0,771	100,00	0,221	50,51	0,800	85,40	0,194	45,50	0,800	85,50
0,510	73,50	0,740	95,25	0,333	56,03	0,726	80,10	0,280	50,00	0,694	80,16
0,666	81,52	0,717	92,50	0,446	61,53	0,673	76,51	0,367	55,15	0,586	77,25
0,876	90,10	0,640	85,75	0,681	69,16	0,606	74,00	0,461	58,50	0,563	73,75
0,980	110,09	0,600	81,51	0,803	77,52	0,533	65,53	0,723	70,16	0,500	71,75
0,999	125,00	0,536	76,25	0,913	90,01	0,466	66,10	0,891	80,51	0,467	76,50
1,000	140,75	0,476	71,50	0,973	105,32	0,433	63,15	0,933	90,11	0,440	63,76
				0,993	121,31	0,400	60,57	0,987	104,51	0,423	60,10
				1,000	128,28	0,366	57,50	1,000	117,00	0,410	56,01

Tabla XVI

Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición.

B-1 <sub>105</sub>				B-1 <sub>450</sub>			
Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción	
$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V
0,052	48,88	0,943	106,97	0,072	8,59	0,986	30,02
0,186	63,24	0,932	103,32	0,165	9,52	0,973	28,15
0,265	67,81	0,916	99,38	0,231	9,59	0,953	24,13
0,403	71,73	0,906	98,38	0,272	9,79	0,906	20,16
0,447	72,53	0,897	96,79	0,400	9,80	0,800	14,62
0,526	74,51	0,859	93,75	0,600	10,01	0,733	12,21
0,672	78,05	0,847	91,21	0,766	11,23	0,666	10,60
0,811	81,97	0,831	89,68	0,886	14,20	0,620	10,08
0,858	89,19	0,813	87,73	0,980	20,31	0,566	10,00
0,947	94,19	0,753	84,35	1,000	32,14	0,545	9,81
1,000	109,14	0,758	82,92				
		0,718	82,88				
		0,705	81,89				
		0,678	80,64				
		0,653	78,54				
		0,612	78,23				
		0,579	76,71				
		0,521	74,35				

Tabla (continuación)

Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición.

B-2 <sub>105</sub>				B-2 <sub>450</sub>			
Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción	
$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V
0,067	49,08	0,955	123,33	0,091	2,48	0,980	53,61
0,122	55,87	0,933	122,56	0,164	2,84	0,950	52,20
0,189	58,66	0,912	121,25	0,204	3,45	0,913	50,00
0,230	60,71	0,901	118,17	0,286	4,00	0,900	48,32
0,269	61,73	0,850	111,73	0,467	6,00	0,866	45,16
0,323	62,51	0,810	107,93	0,641	9,41	0,820	40,00
0,370	63,92	0,770	103,07	0,777	15,32	0,753	32,23
0,434	65,01	0,690	92,19	0,866	24,13	0,700	24,14
0,530	66,67	0,631	82,41	0,926	34,51	0,666	16,08
0,583	68,52	0,584	75,38	0,953	45,01	0,660	12,15
0,669	70,71	0,543	68,49	0,967	49,41	0,600	8,40
0,730	72,37	0,516	63,54	0,973	53,42	0,553	7,42
0,785	76,17			1,000	55,15	0,500	6,39
0,809	117,39						
0,923	121,28						
0,949	124,56						
0,986	127,45						
1,000	128,00						

Tabla (Continuación)

Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición.

B-3 <sub>105</sub>				B-3 <sub>450</sub>			
Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción	
$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V	$P/P_0$	V
0,333	42,00	0,940	146,17	0,076	7,79	0,966	52,10
0,040	49,00	0,914	142,70	0,132	10,47	0,886	48,11
0,106	59,25	0,888	139,82	0,200	11,00	0,833	44,32
0,163	65,75	0,857	136,68	0,267	11,40	0,786	40,00
0,222	69,00	0,853	136,00	0,401	11,60	0,761	34,17
0,280	73,15	0,833	132,01	0,533	12,10	0,766	30,00
0,346	75,00	0,800	127,50	0,710	14,21	0,773	27,20
0,416	75,70	0,733	114,87	0,813	17,43	0,781	24,19
0,513	76,00	0,700	111,56	0,880	19,00	0,774	21,22
0,593	79,50	0,666	97,62	0,907	20,61	0,767	19,60
0,720	87,50	0,600	92,60	0,967	28,00	0,767	18,30
0,833	92,10	0,520	85,00	0,986	33,12	0,746	16,61
0,886	98,15	0,446	80,00	0,993	38,03	0,713	15,20
0,986	131,25	0,400	77,51	0,995	46,12	0,666	13,81
1,000	150,00	0,333	72,01	1,000	54,51	0,640	13,00



Tabla (continuación)

Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición.

B-4 <sub>105</sub>				B-4 <sub>450</sub>			
Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción	
$P/P_o$	V	$P/P_o$	V	$P/P_o$	V	$P/P_o$	V
0,050	22,64	0,950	110,01	0,093	2,28	0,986	40,00
0,092	24,88	0,920	105,10	0,182	2,31	0,973	36,01
0,199	25,17	0,870	97,49	0,241	2,50	0,960	33,00
0,300	26,00	0,810	90,11	0,300	3,21	0,950	30,00
0,401	27,51	0,720	75,48	0,400	3,30	0,940	26,40
0,467	30,10	0,682	65,51	0,470	3,60	0,921	23,10
0,553	35,15	0,633	55,00	0,600	4,80	0,900	19,10
0,653	45,01	0,613	51,53	0,740	6,82	0,866	16,20
0,767	61,00	0,607	47,50	0,846	10,01	0,813	14,11
0,821	70,22	0,600	49,49	0,953	17,61	0,733	12,51
0,886	81,01	0,581	40,52	0,967	20,01	0,653	10,41
0,846	100,00	0,513	33,10	0,986	24,39	0,600	8,00
1,000	114,51	0,470	31,27	0,993	28,20	0,553	7,81
				0,996	32,01	0,530	4,20
				1,000	44,31	0,507	3,81

III.2.d. Forma de las isothermas y cálculo de la distribución del volumen de poros por el método de PIERCE.

Como se ha dicho utiliza para  $t$  los valores propuestos por HALSEY, por tanto:

$$R_c = t + R_k = 4,3n + R_k$$

en la que  $4,3n (\bar{R})$  es el espesor de la monocapa.

Al descender la presión de un valor  $(P/P_0)_1$  a otro  $(P/P_0)_2$  se desorbe un volumen  $\Delta V_1$  determinable en la isoterma. En la primera desorción, PIERCE supone que todo el nitrógeno procede únicamente del vaciado de los poros de radio mayor que  $\bar{R}_{c1}$  y  $R_{c2}$ .

Por otra parte, entre el volumen real del poro  $V_{c1}$  y el volumen efectivo del mismo  $V_{k1}$  existe la relación:

$$\frac{V_{c1}}{\Delta V_{k1}} = \frac{\bar{R}_{c1}^2}{R_{k1}^2} = R_1$$

que permite calcular  $V_{c1}$  a partir de  $V_{k1}$ , determinando directamente sobre la isoterma de desorción, mediante la relación:

$$V_{c1} = R_1 \cdot \Delta V_{k1}$$

Es decir, se supone en la primera desorción que:

$$\Delta V_1 = \Delta V_{k1}$$

En la etapa siguiente, al descender de nuevo la presión de  $(P/P_0)_2$  a  $(P/P_0)_3$  se produce una nueva desorción

$V_2$ ; procedente, de este caso, del volumen condensado en los poros de radio comprendido entre  $R_{c2}$  y  $R_{c3}$  y de la disminución del número estadístico de capas adsorbidas sobre las paredes de los poros de radio mayor que  $R_{c2}$ . A este volumen desorbido físicamente se llamará  $\Delta V_{f2}$ , por tanto:

$$\Delta V_2 = \Delta V_{k2} + \Delta V_{f2}$$

$$\Delta V_{f2} = \Delta n_2 \cdot 0,23 \cdot \Sigma A_{p1}$$

donde:

$n_2$  = Descenso del n° de capas al disminuir la presión.

0,23 = Volumen de  $N_2$  necesario para cubrir una monocapa de  $1m^2$  de superficie.

Por tanto:

$$\frac{V_{c2}}{\Delta V_{k2}} = \frac{V_{c2}}{\Delta V_2 - \Delta V_{f2}} = \frac{\bar{R}_{c2}^2}{\bar{R}_{k2}^2} = R_2$$

$$V_{c2} = R_2 (\Delta V_2 - \Delta V_{f2}) = R_2 (\Delta V_2 - 0,23 \cdot \Delta n_2 \cdot \Sigma A_{p1})$$

A su vez, la superficie de poros de radio medio  $\bar{R}_c$  se obtendrá por la relación:

$$A_p \left( \frac{m^2}{g} \right) = 31 \frac{V_p}{\bar{R}_c} \left( \frac{c.c. \text{ en c.n.}}{\bar{A}} \right)$$

En la que 31 tiene en cuenta el hecho de que  $V_p$  viene dado en c.c. en c.n y es preciso expresarlo en c.c. de  $N_2$  líquido (multiplicando por 0,001558) y que la superficie de un cilindro es:

$$\frac{2V_p}{\bar{R}_p} \text{ estando dado } \bar{R}_p \text{ en } \bar{A}$$

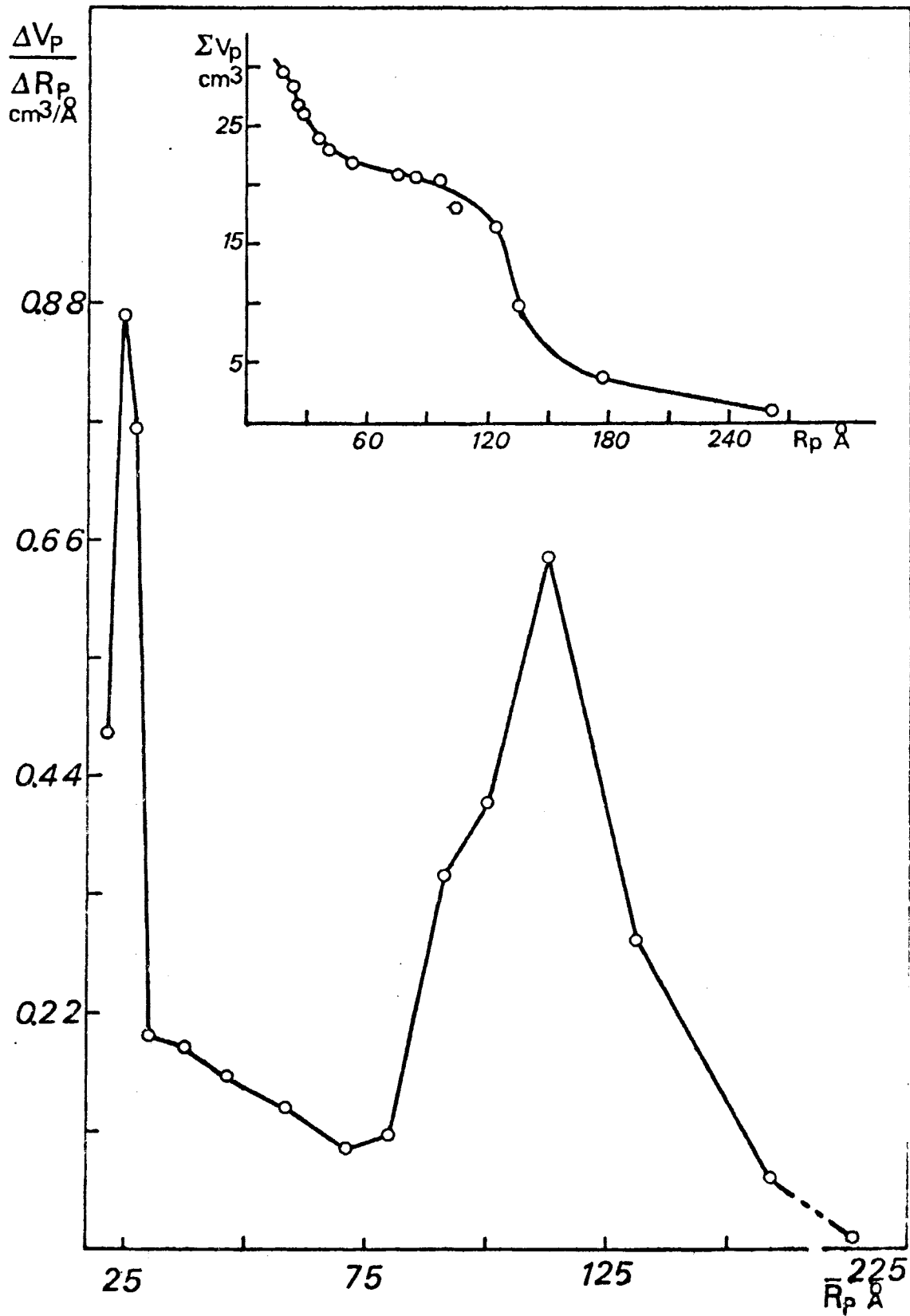


Figura 28. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-1<sub>105</sub>

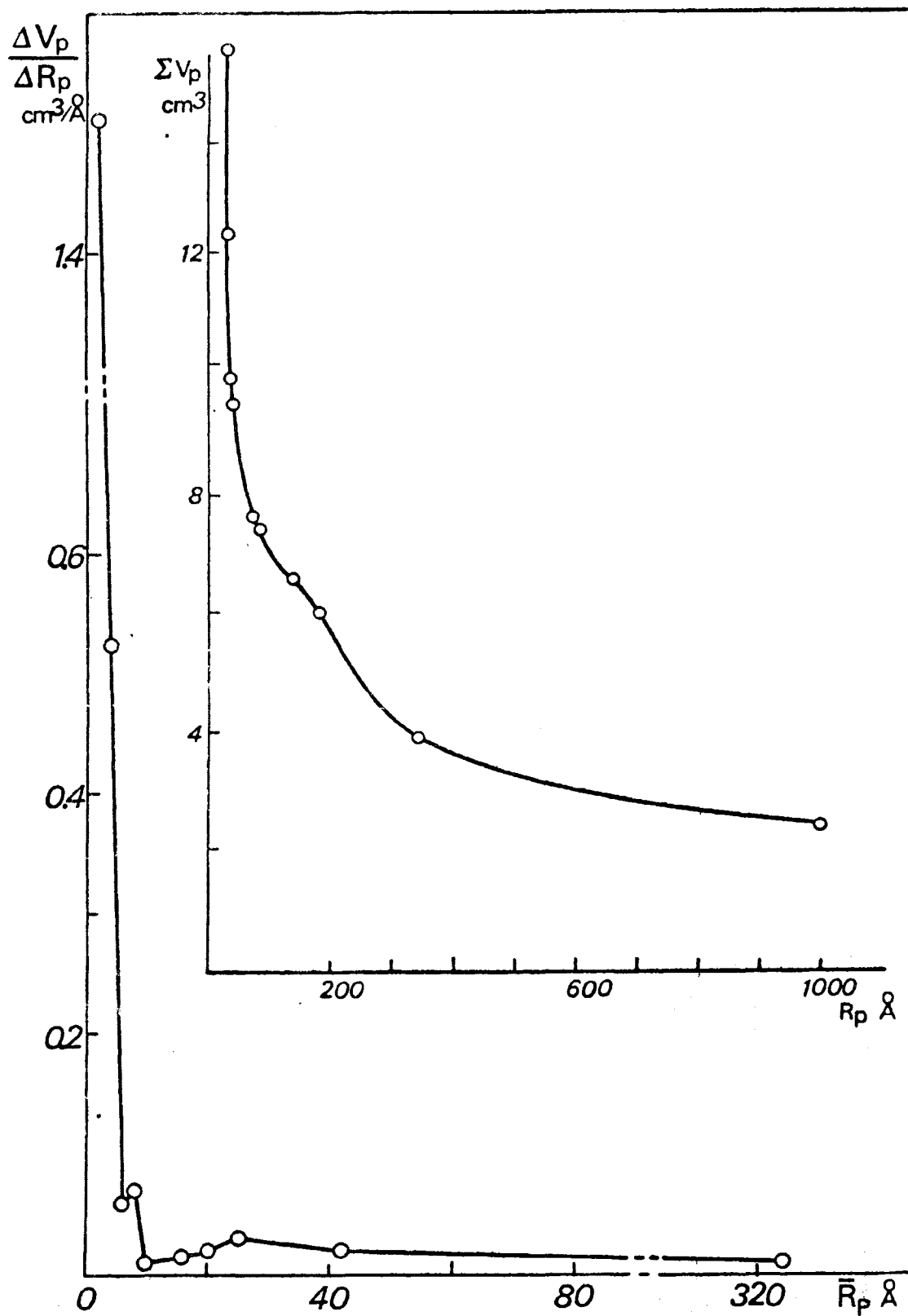


Figura 29. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-1<sub>450</sub>

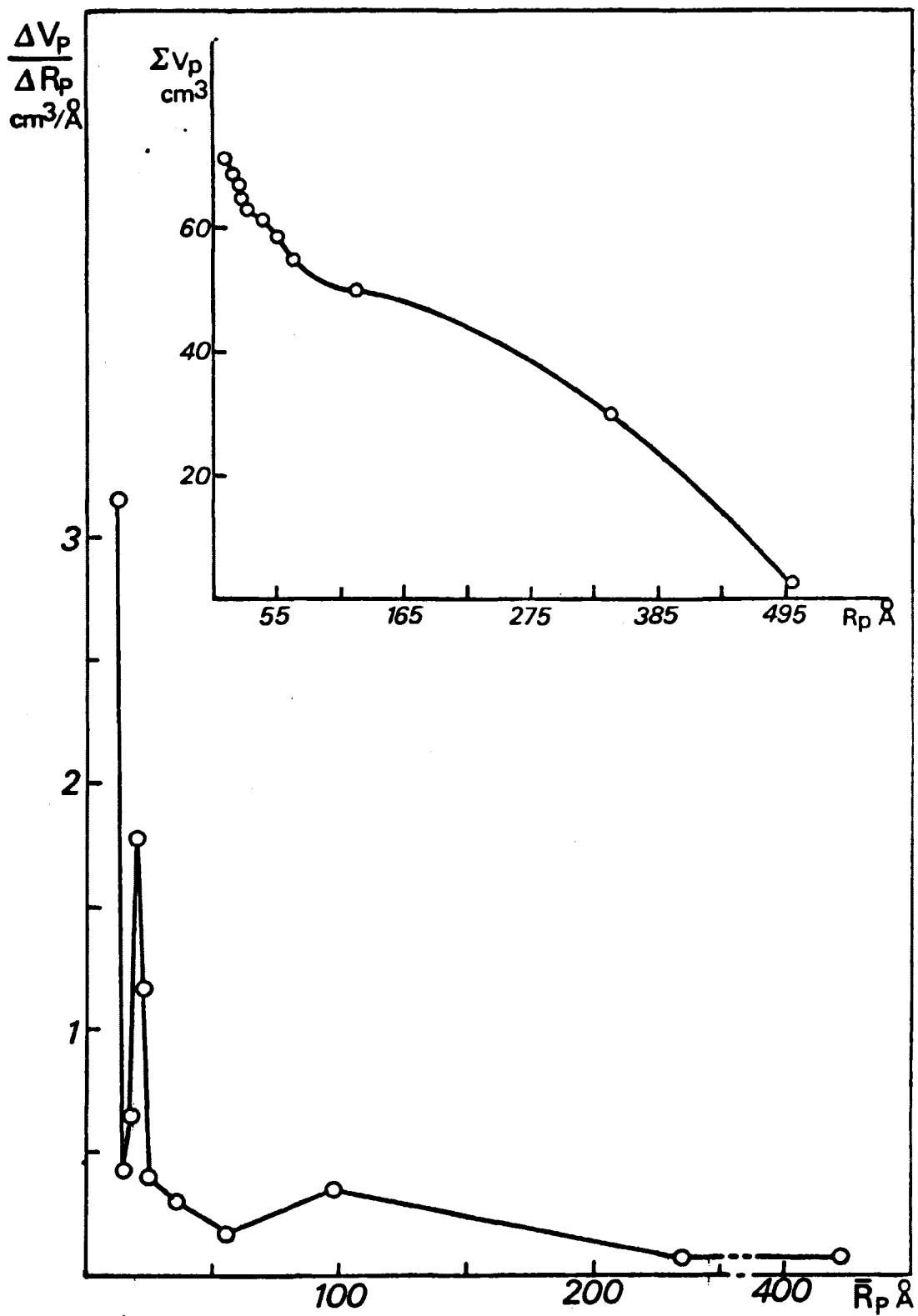


Figura 30. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-2<sub>105</sub>

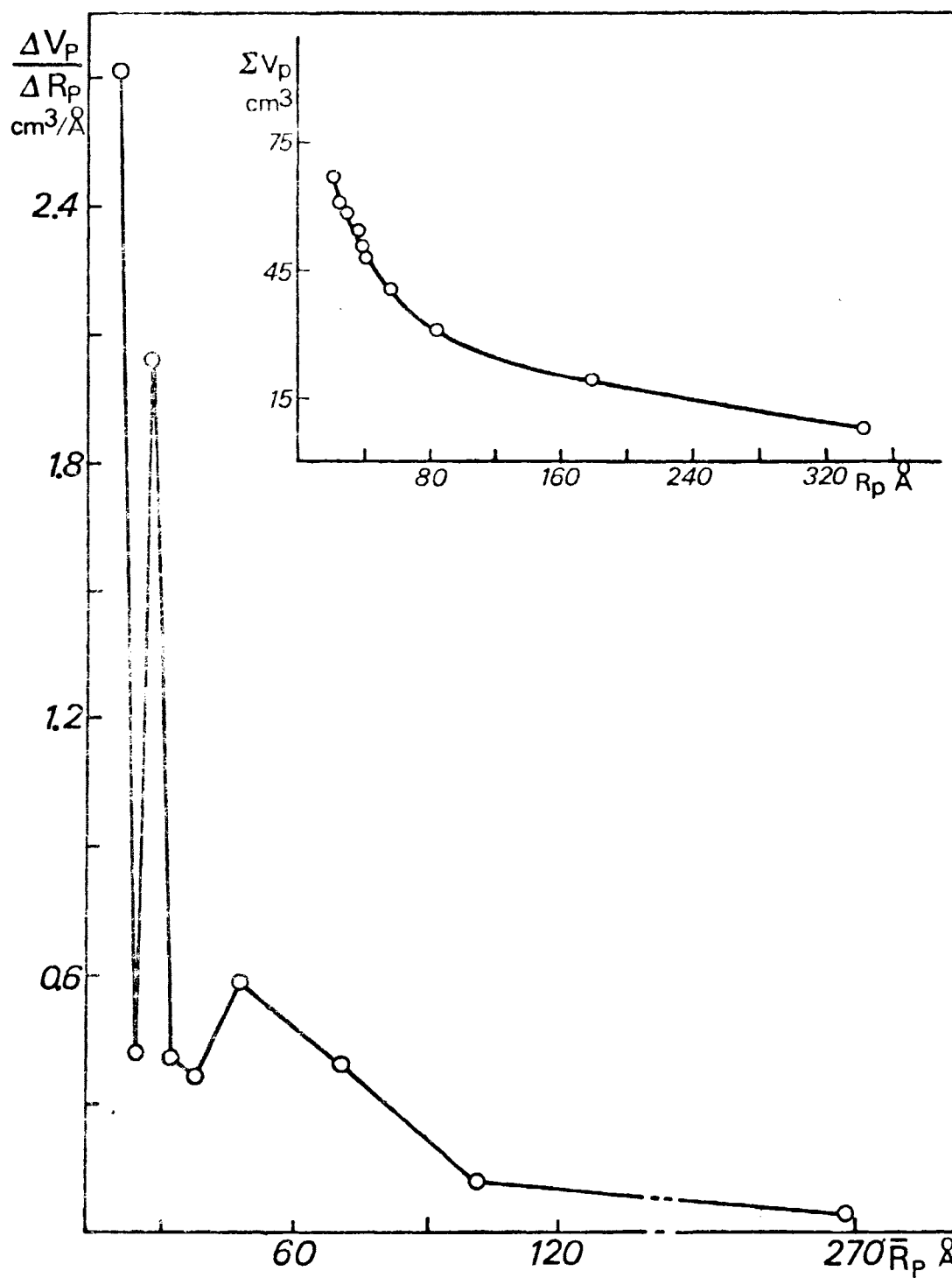


Figura 31. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-2<sub>450</sub>

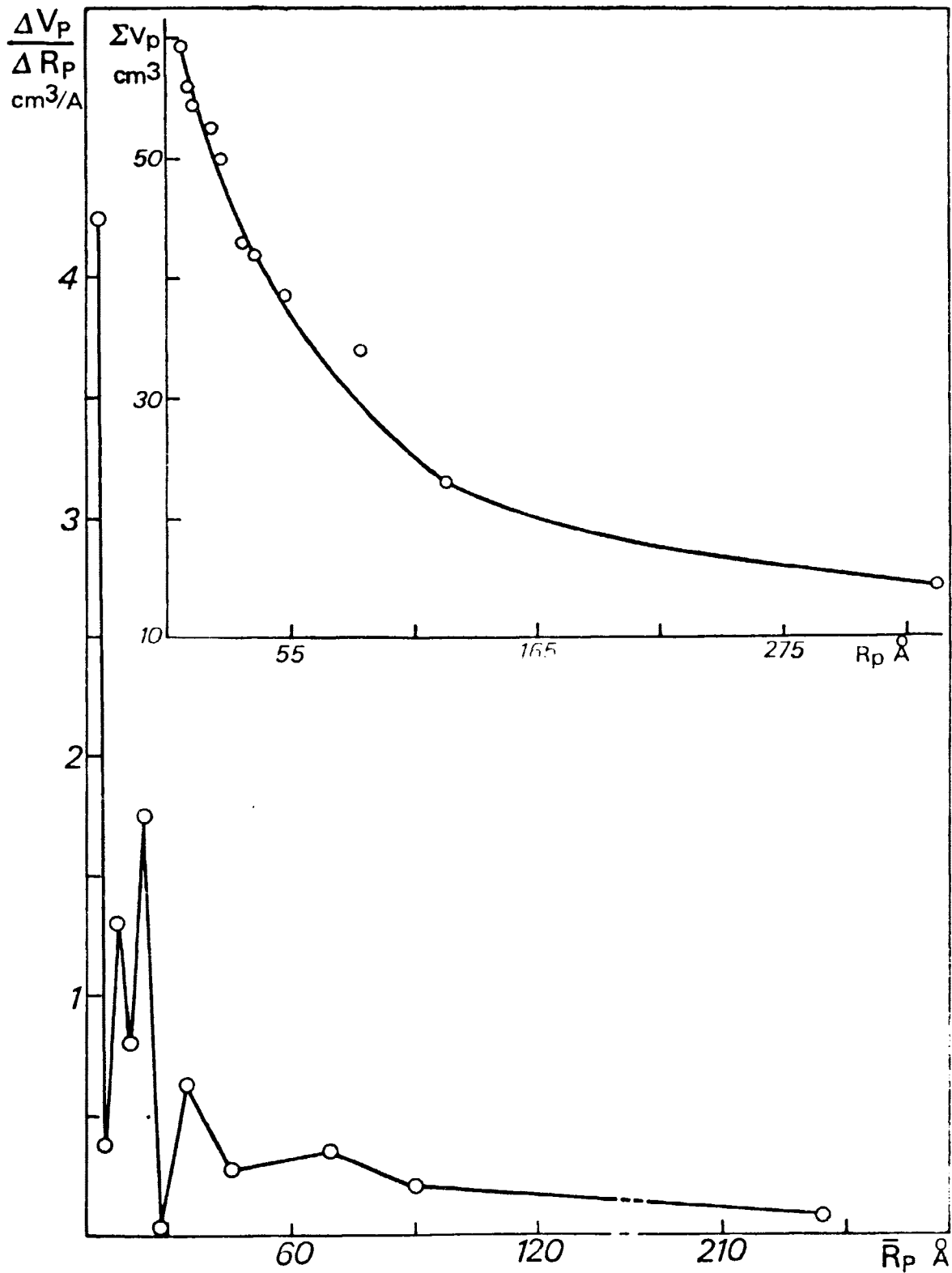


Figura 32. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes poros de la muestra A 3<sub>100</sub>



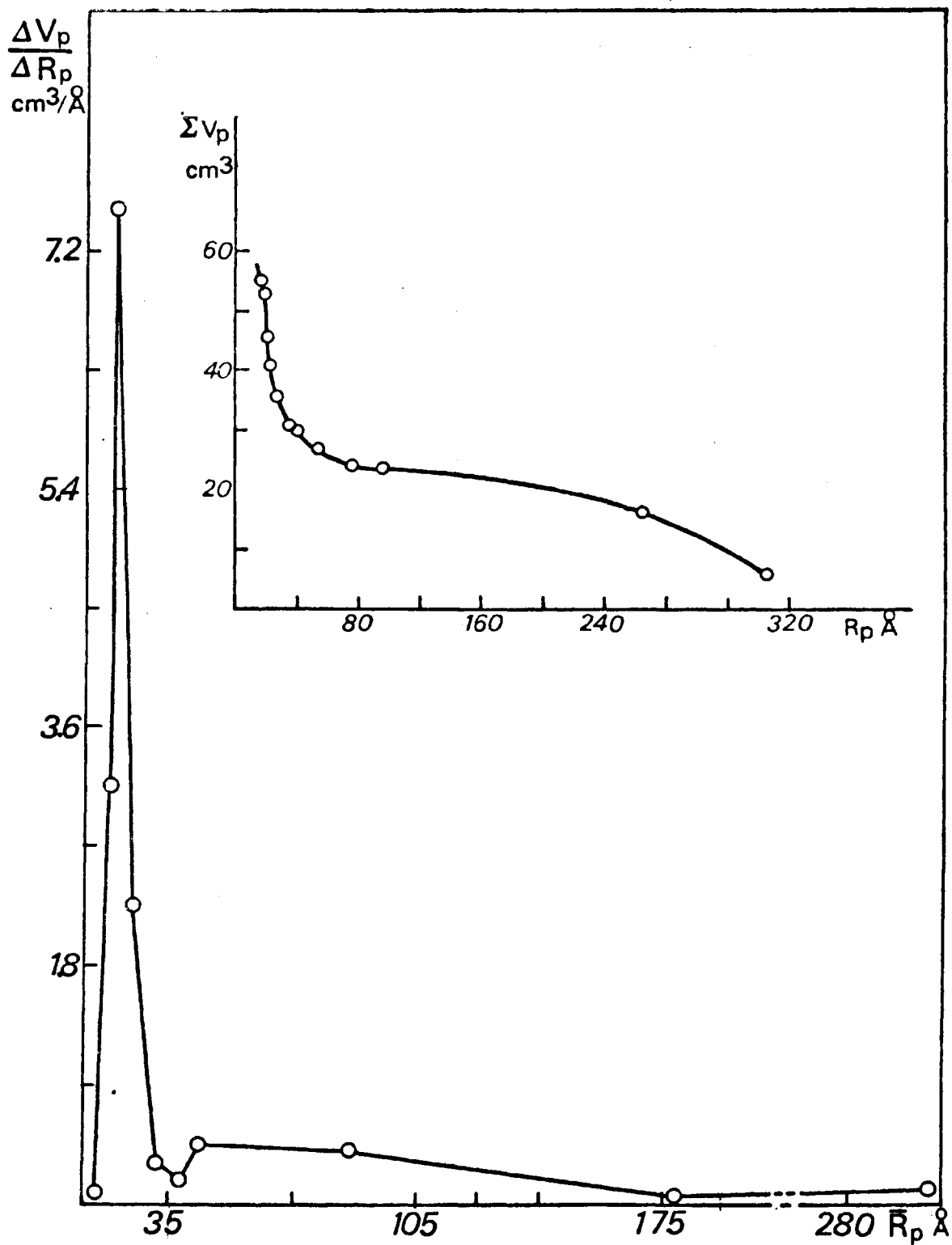


Figura 33. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-3<sub>450</sub>

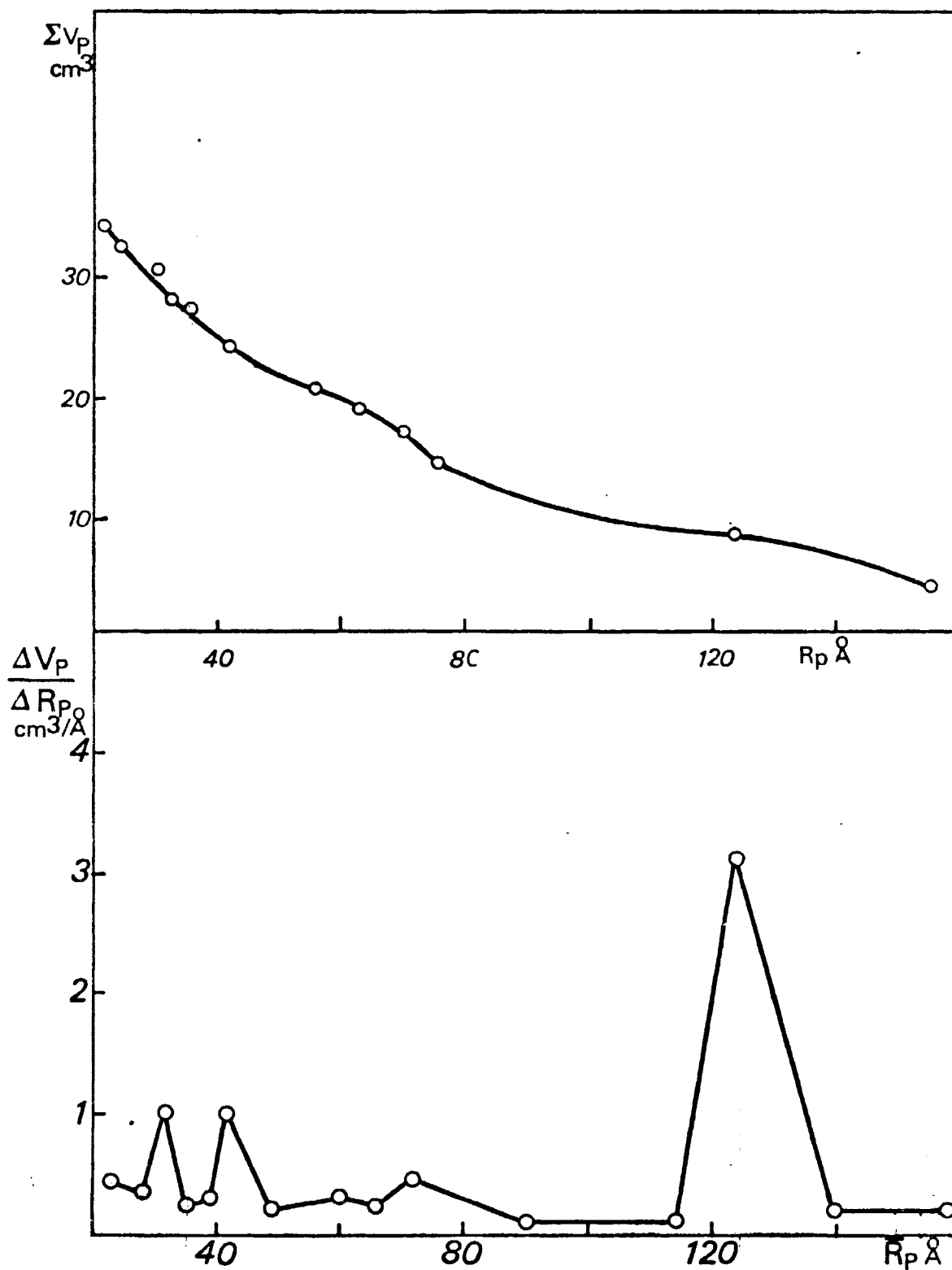


Figura 34. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-1<sub>105</sub>

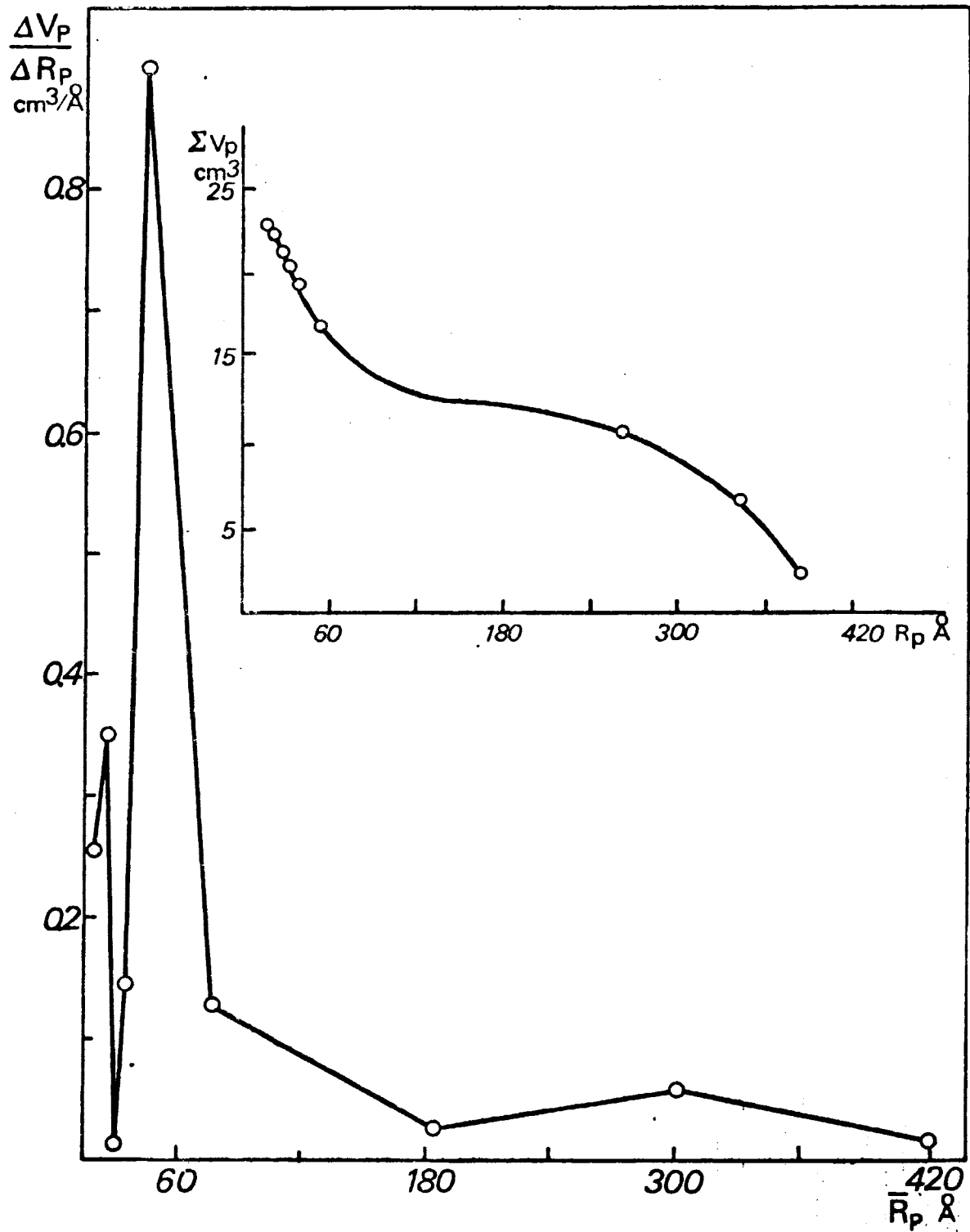


Figura 35. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-1<sub>450</sub>

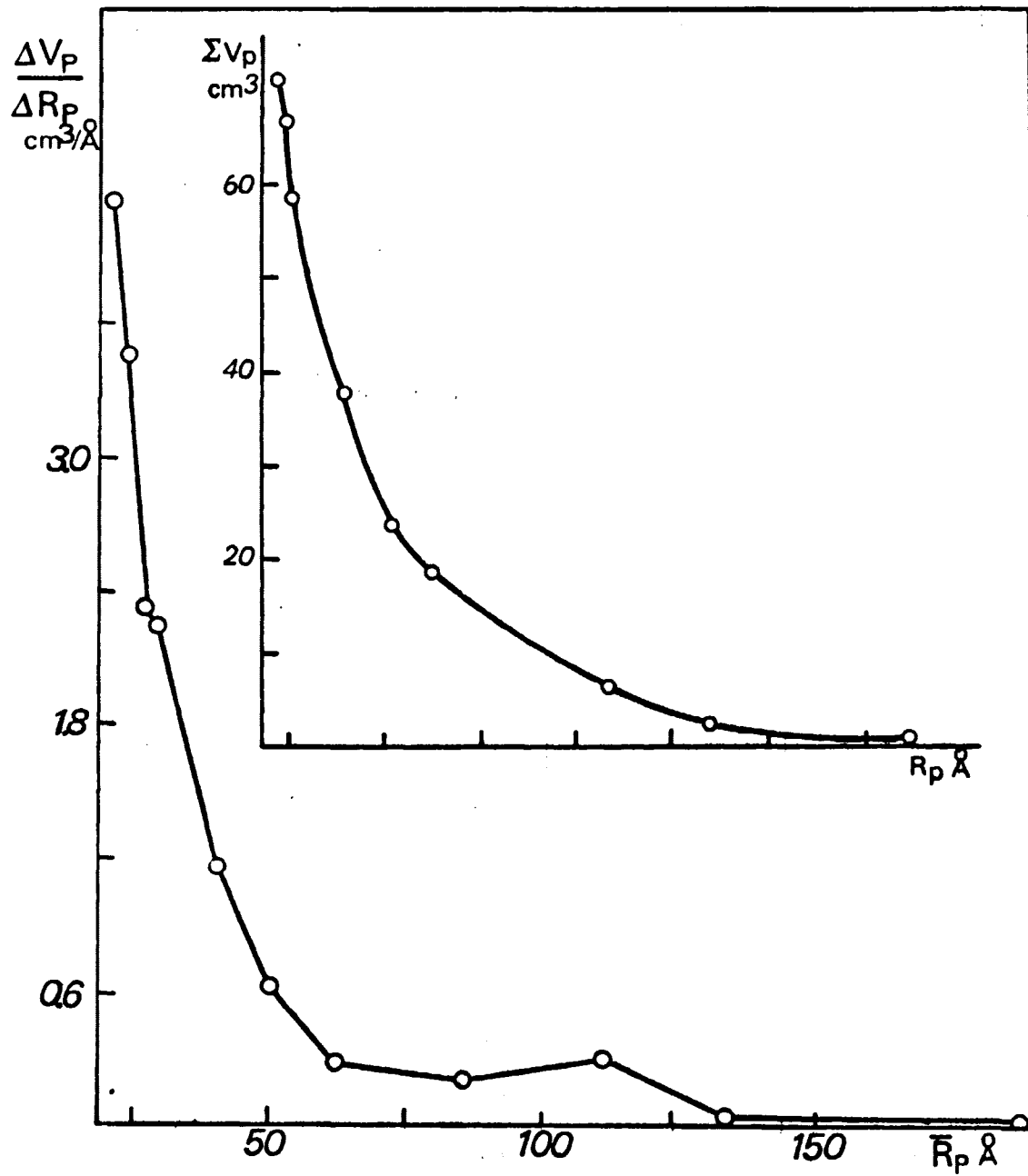


Figura 36. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-2<sub>105</sub>

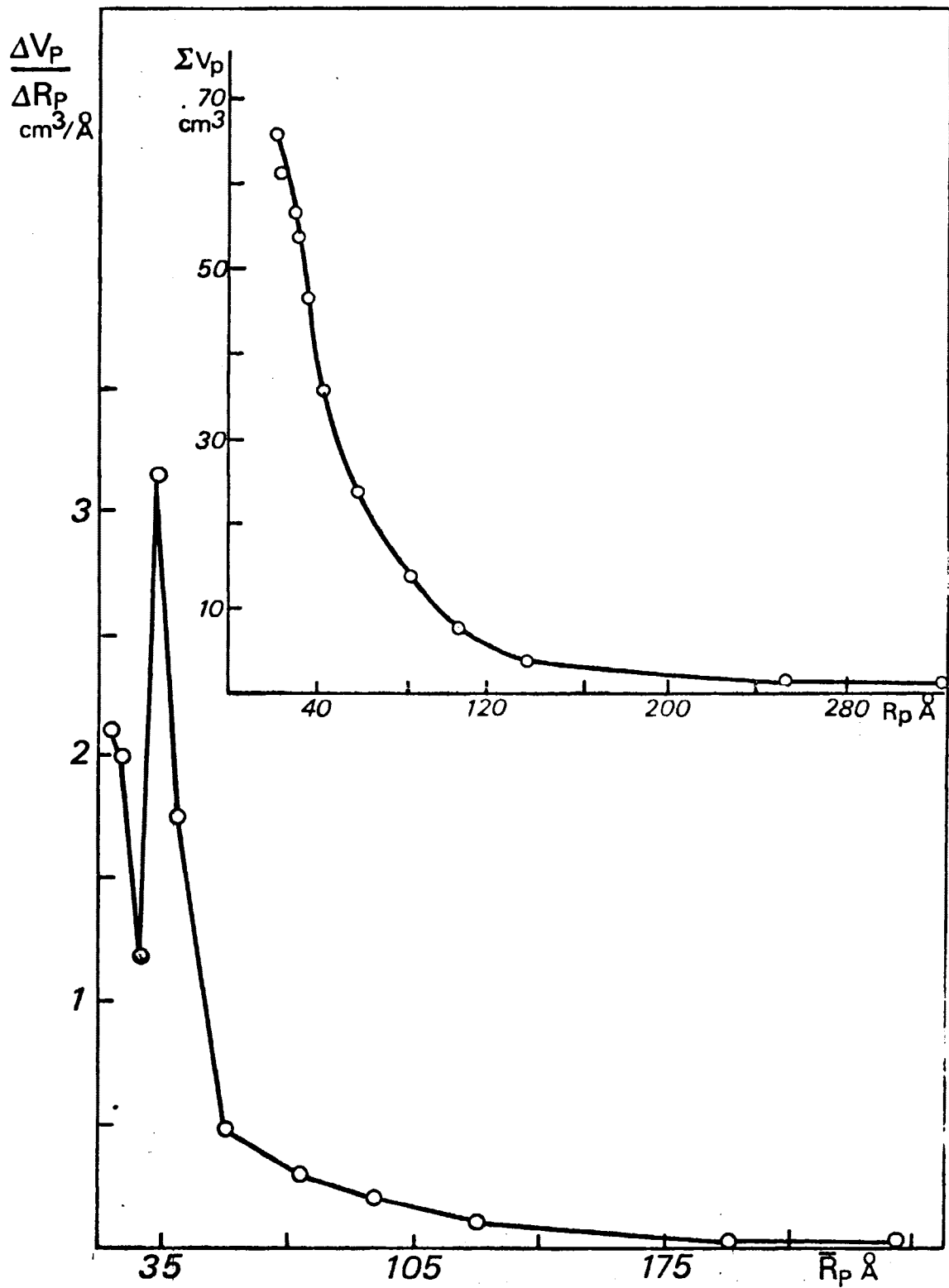


Figura 37. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-2<sub>450</sub>

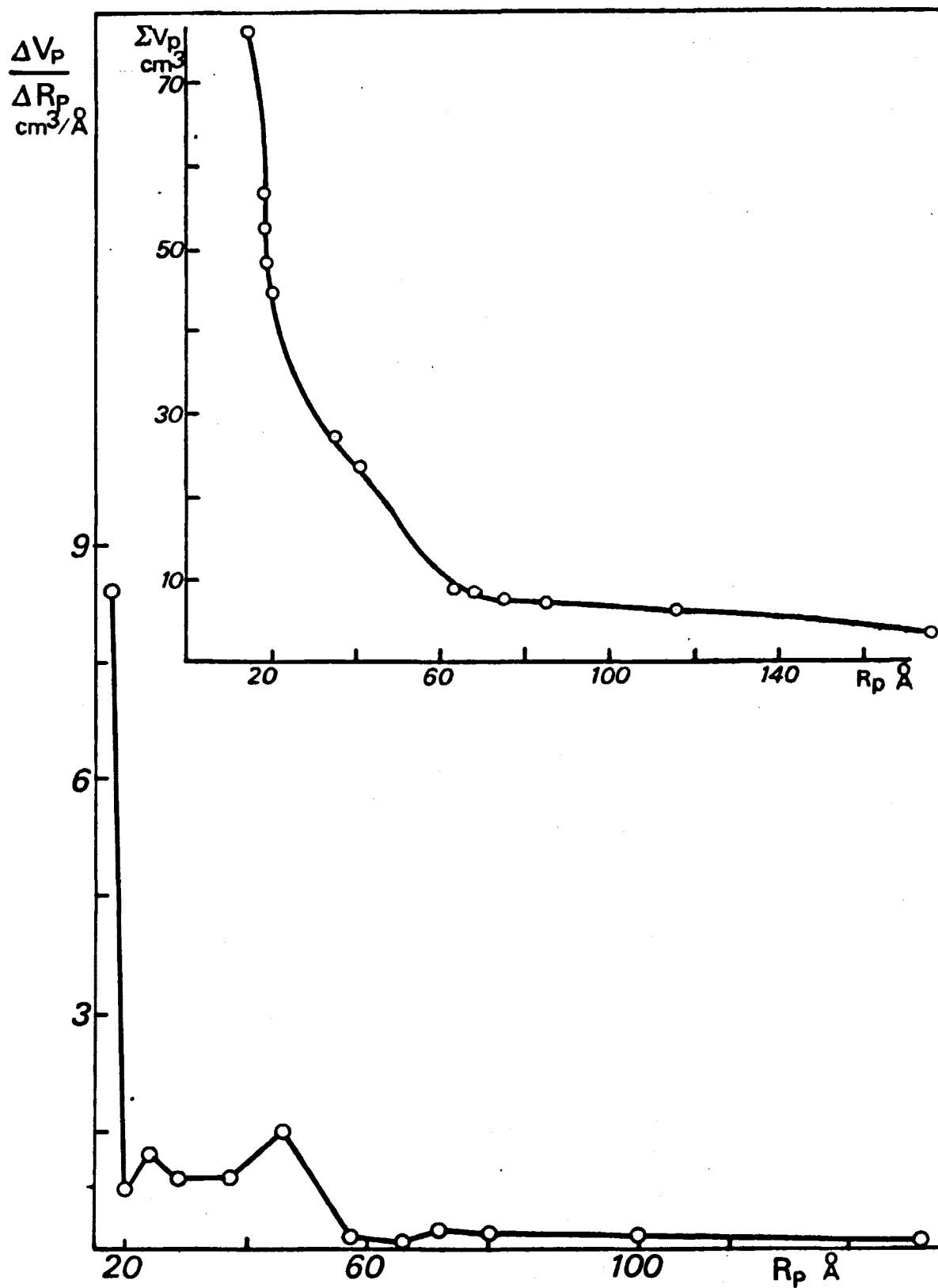


Figura 38. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-3<sub>105</sub>.

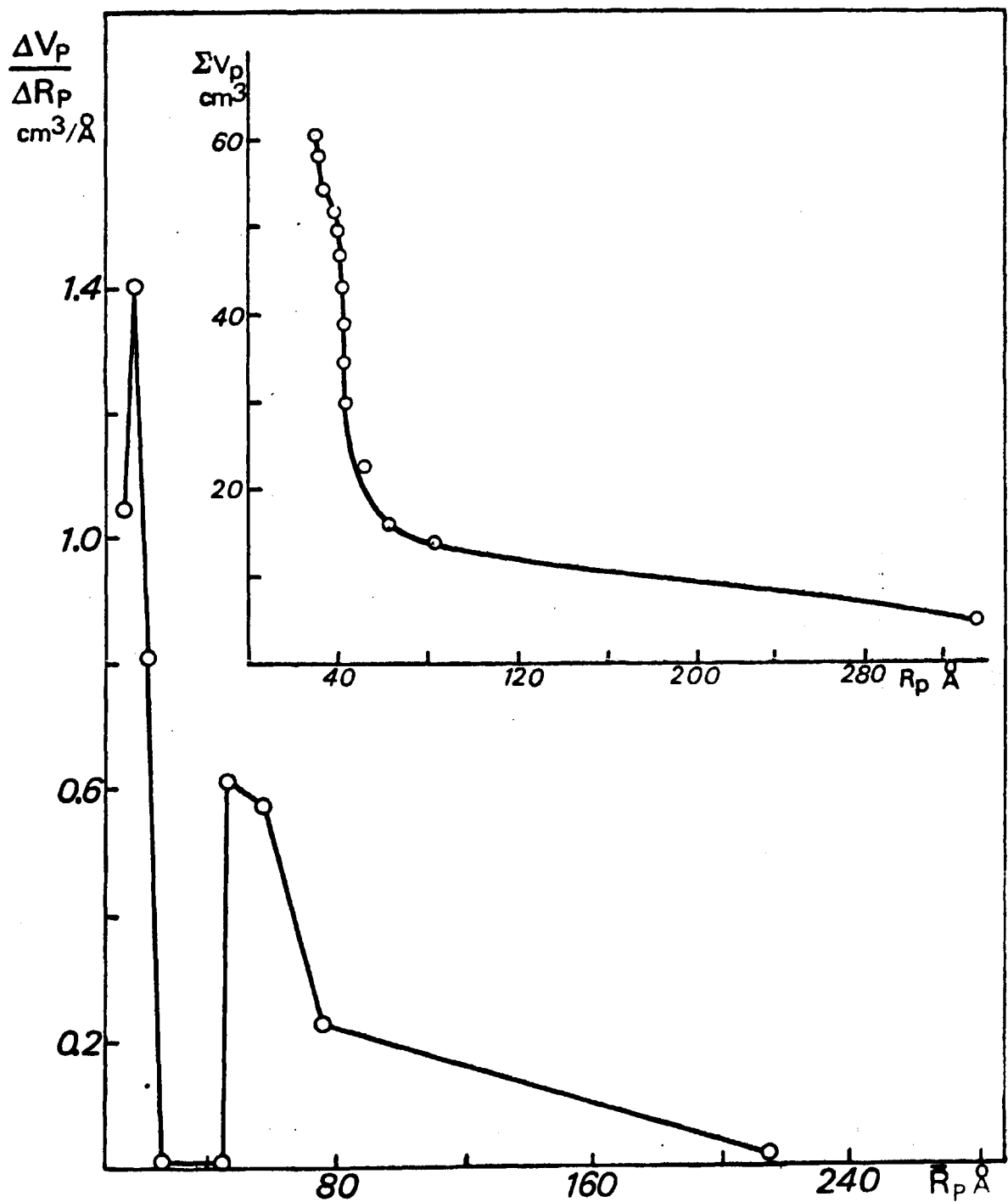


Figura 39. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-3<sub>450</sub>

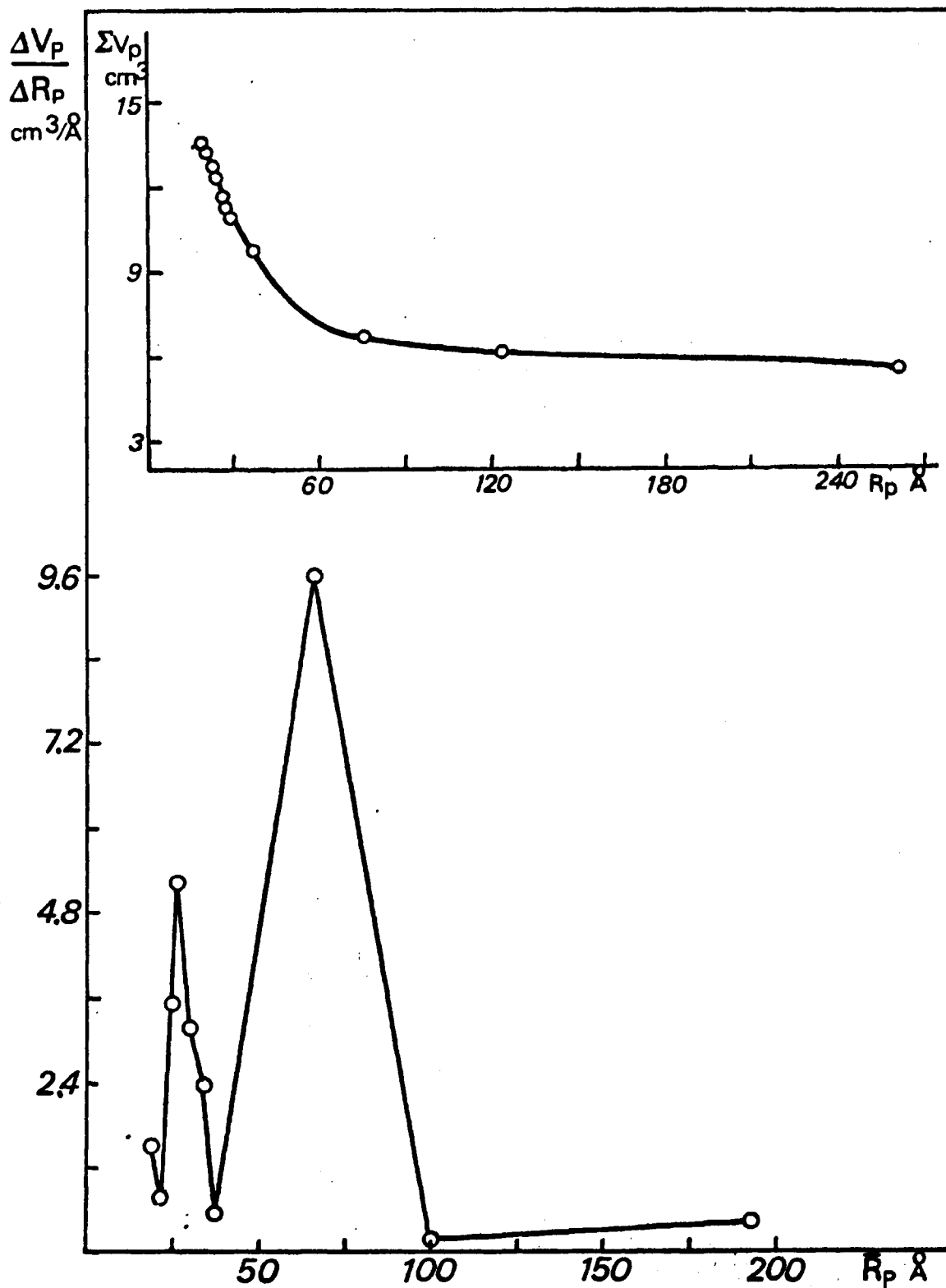


Figura 40. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-4<sub>105</sub>



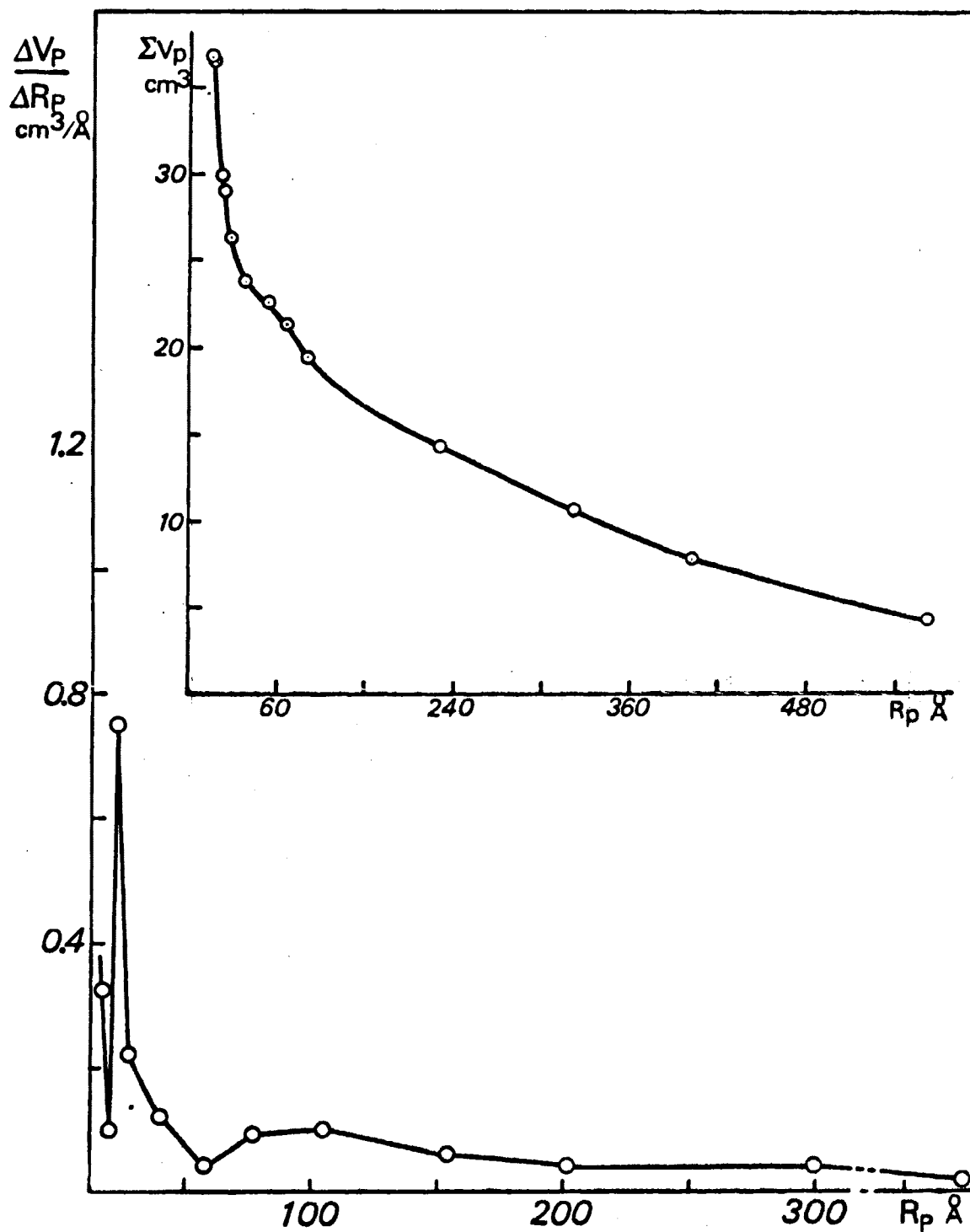


Figura 41. Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-4<sub>50</sub>

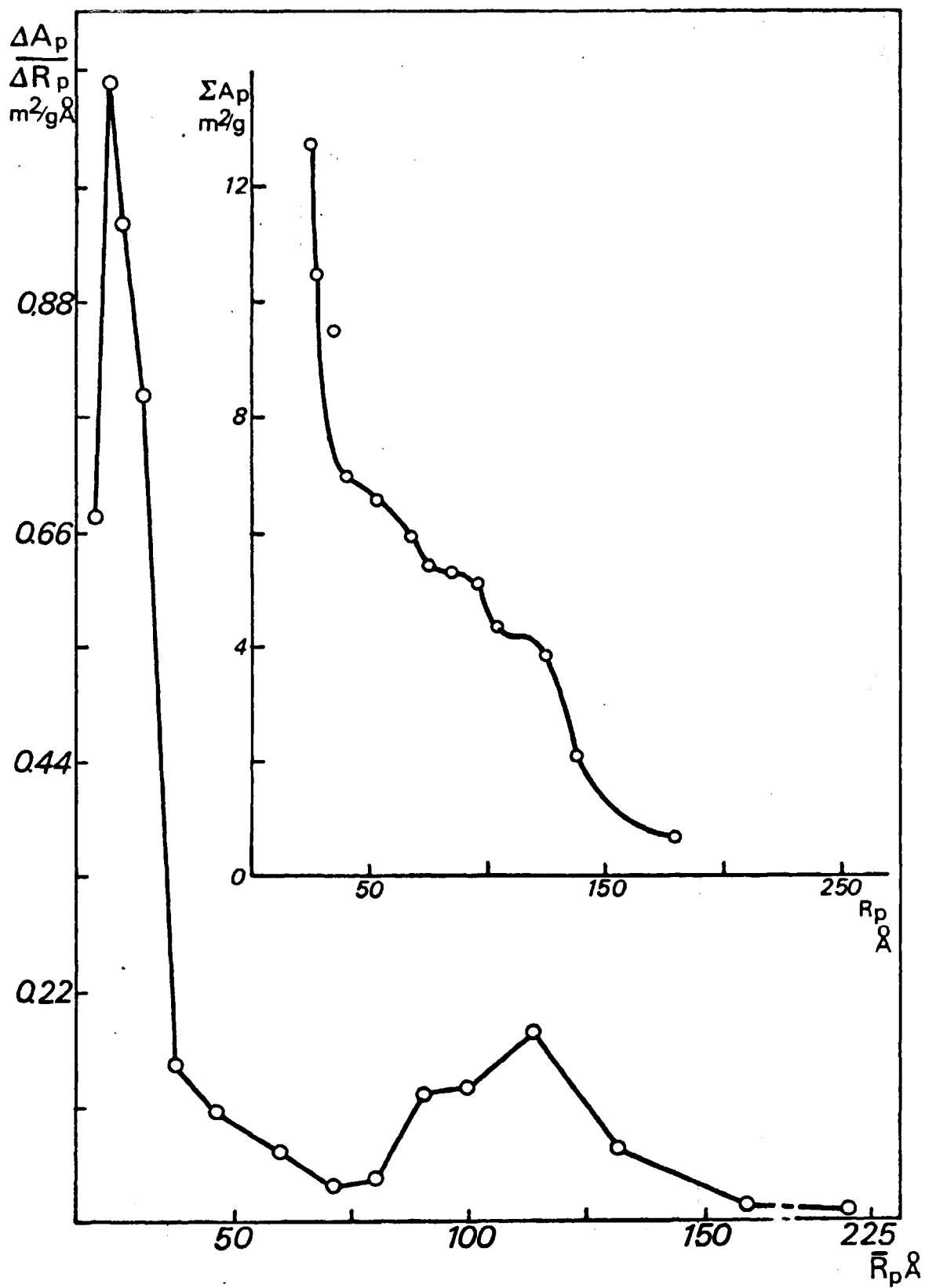


Figura 42. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra A-1<sub>105</sub>

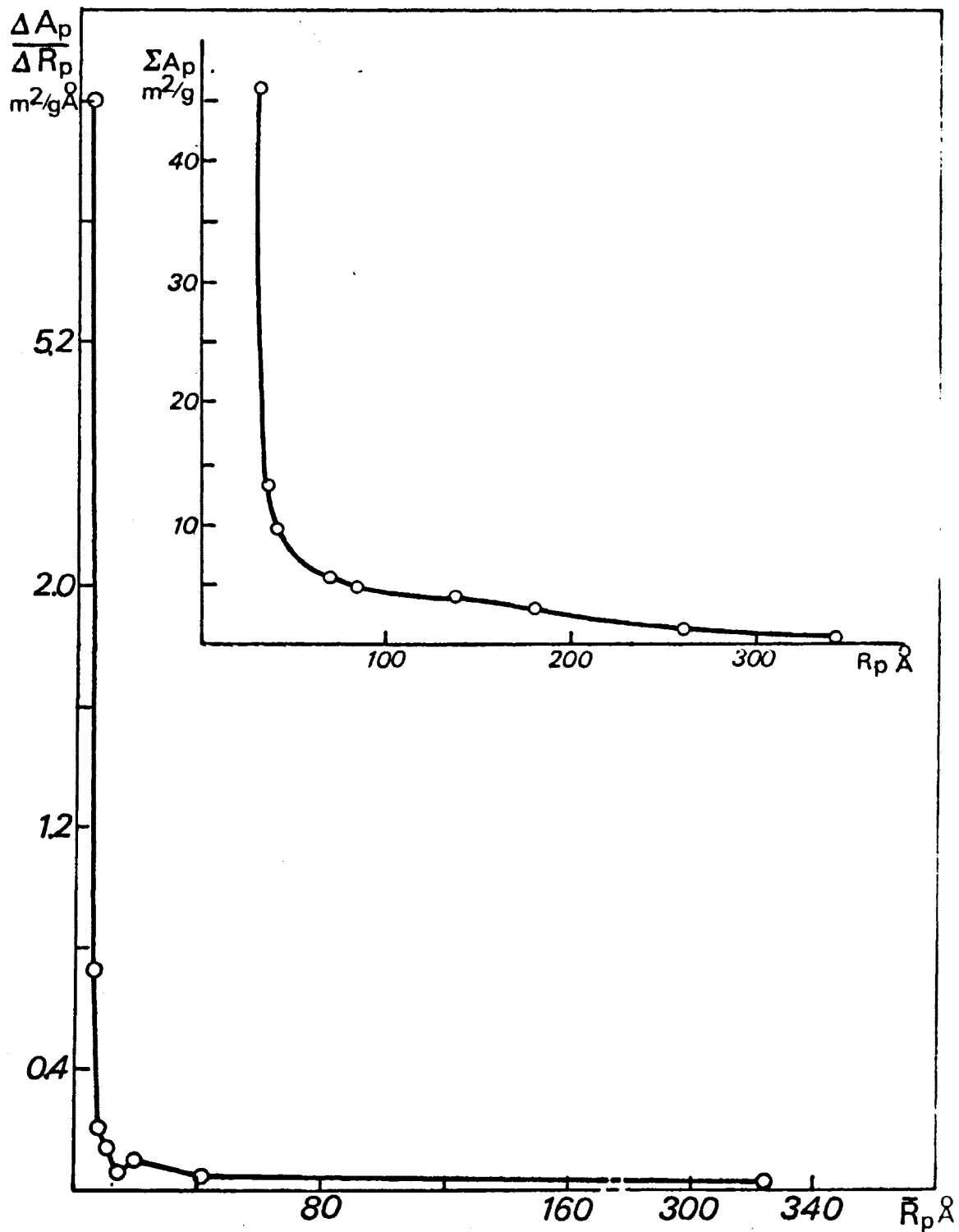


Figura 43. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra A-1<sub>450</sub>

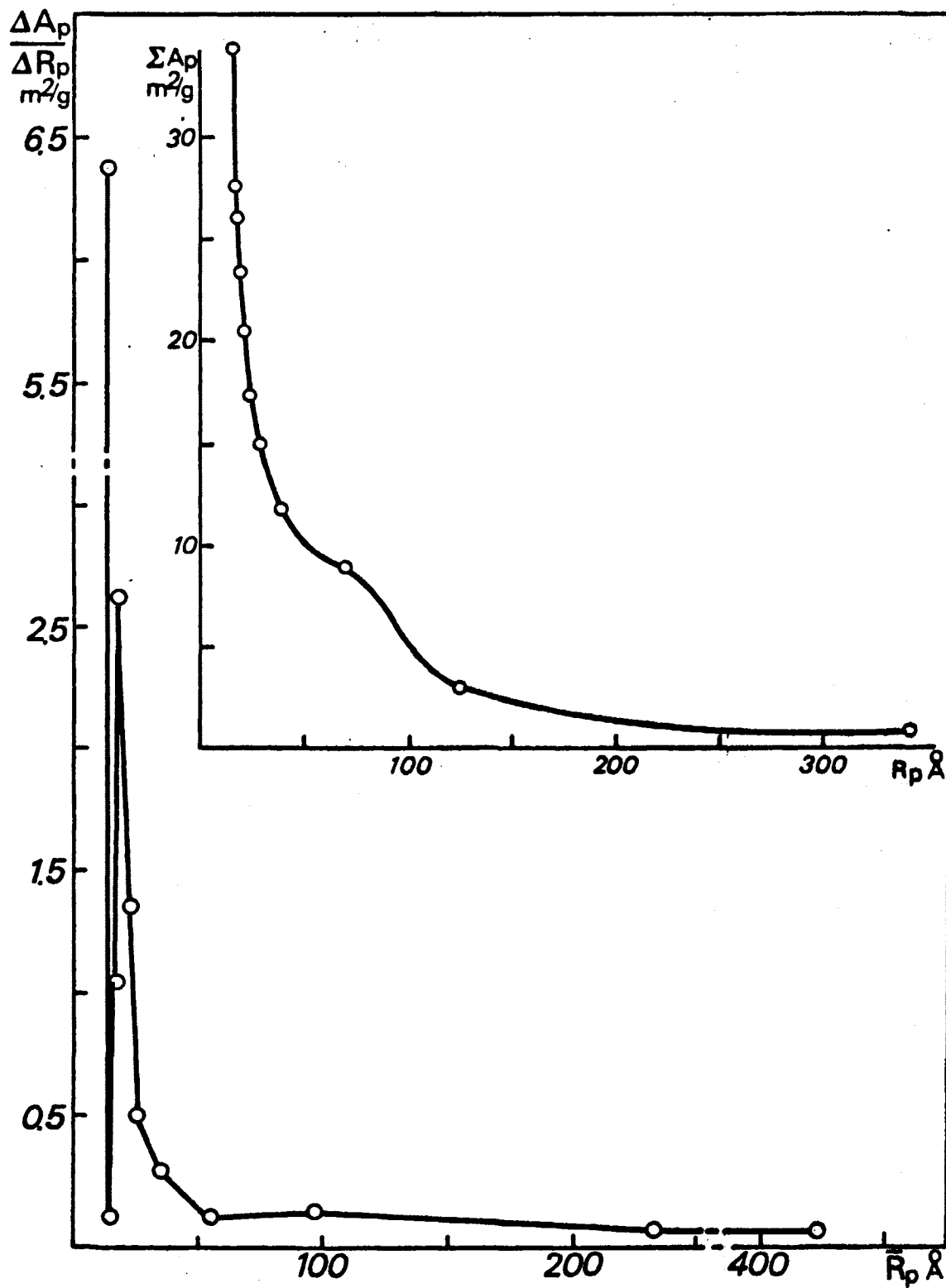


Figura 44. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra A-2<sub>105</sub>

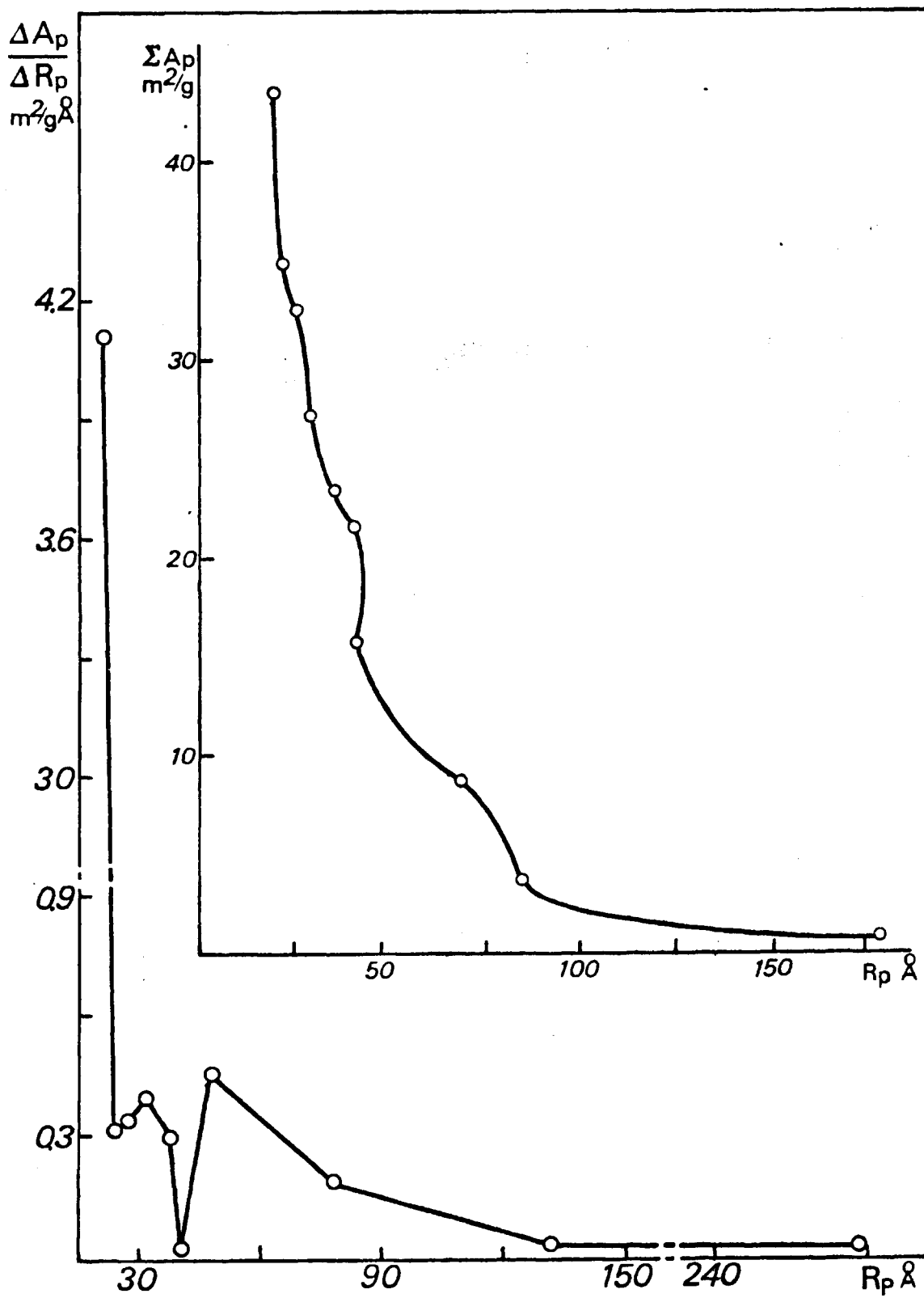


Figura 45. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra A-2<sub>450</sub>

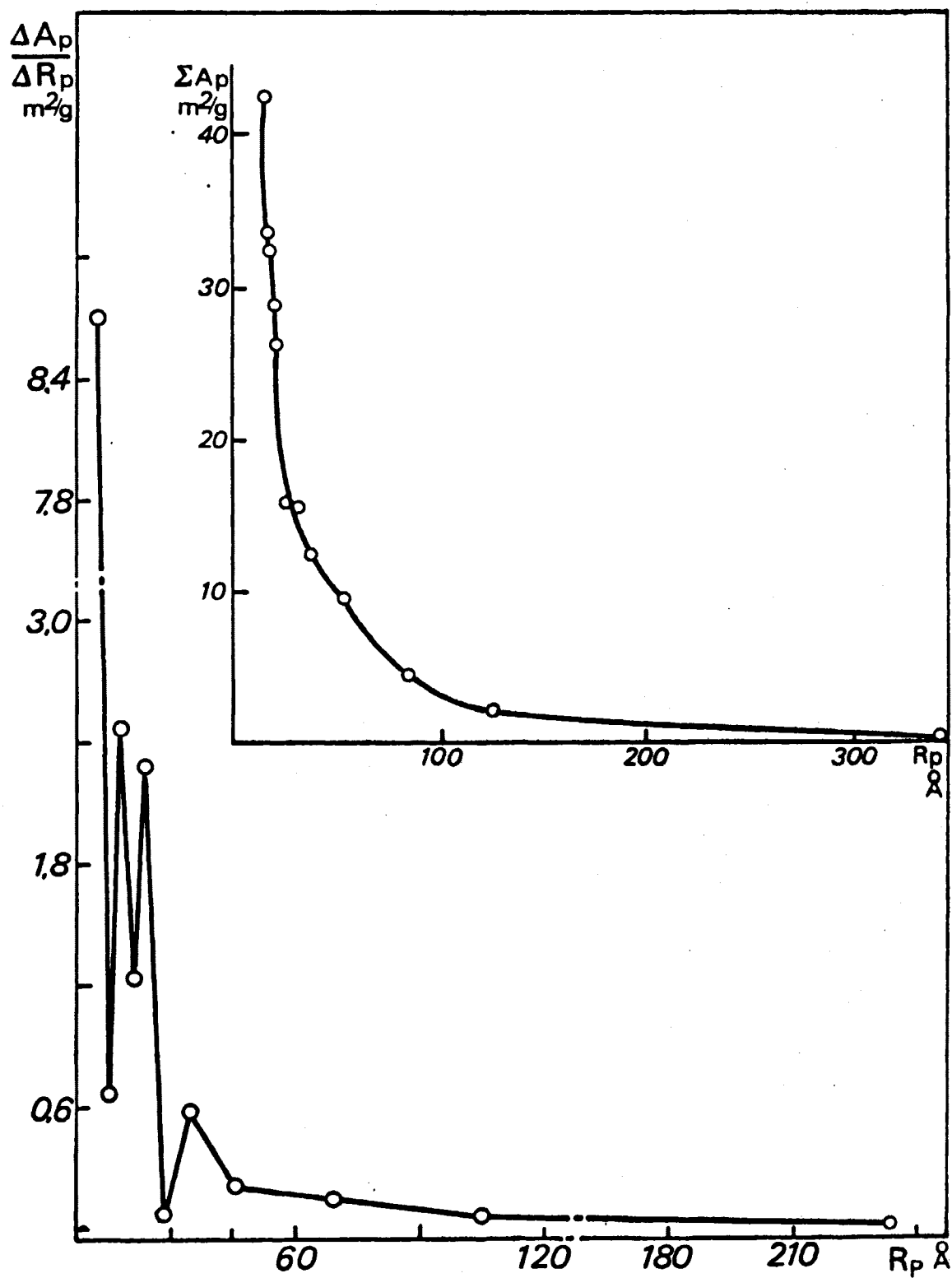


Figura 46. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra A-3<sub>105</sub>

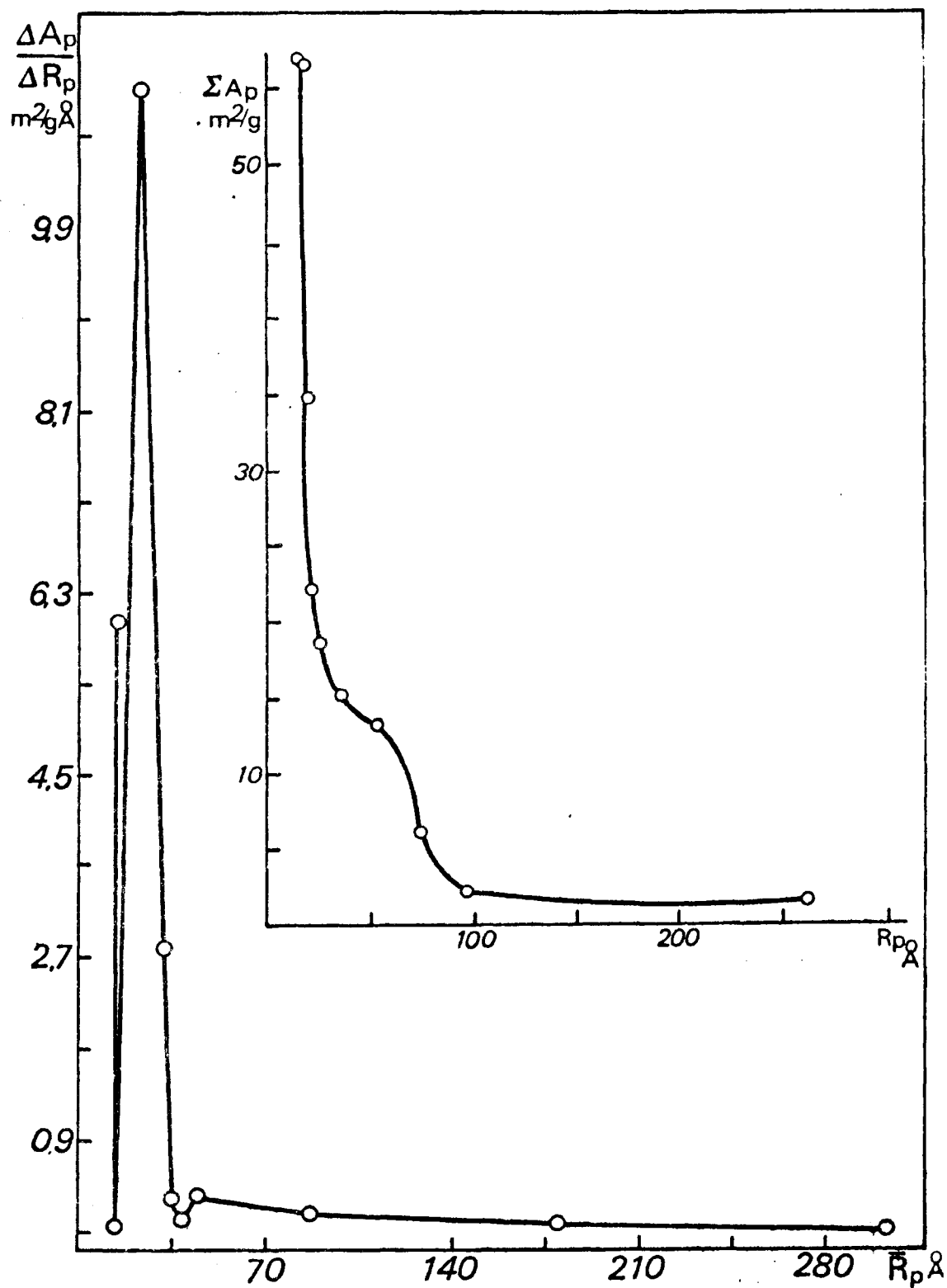


Figura 47. Curvas acumulativa y diferencial de areas de poros de la muestra A-3<sub>450</sub>

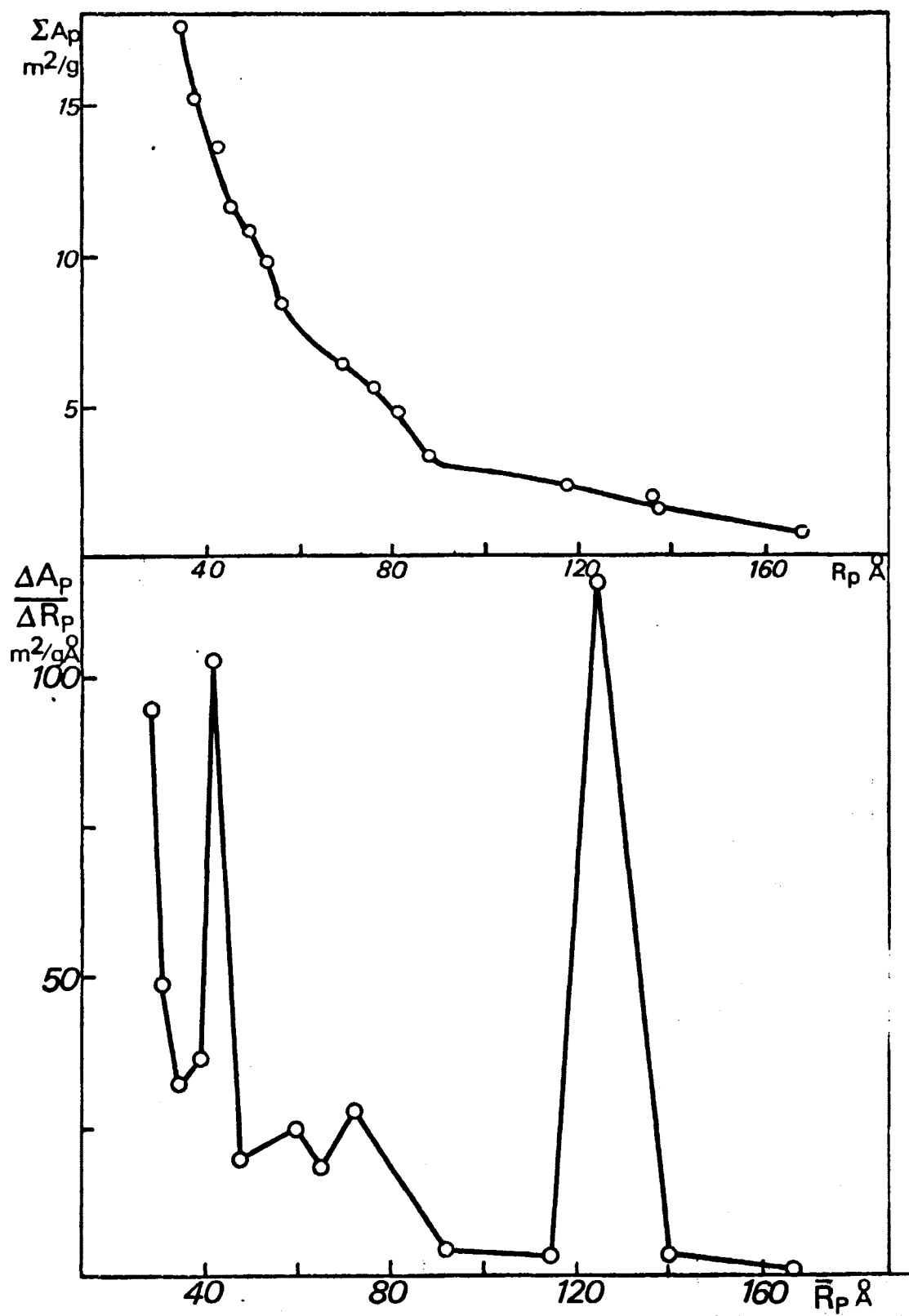


Figura 48. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-1<sub>105</sub>



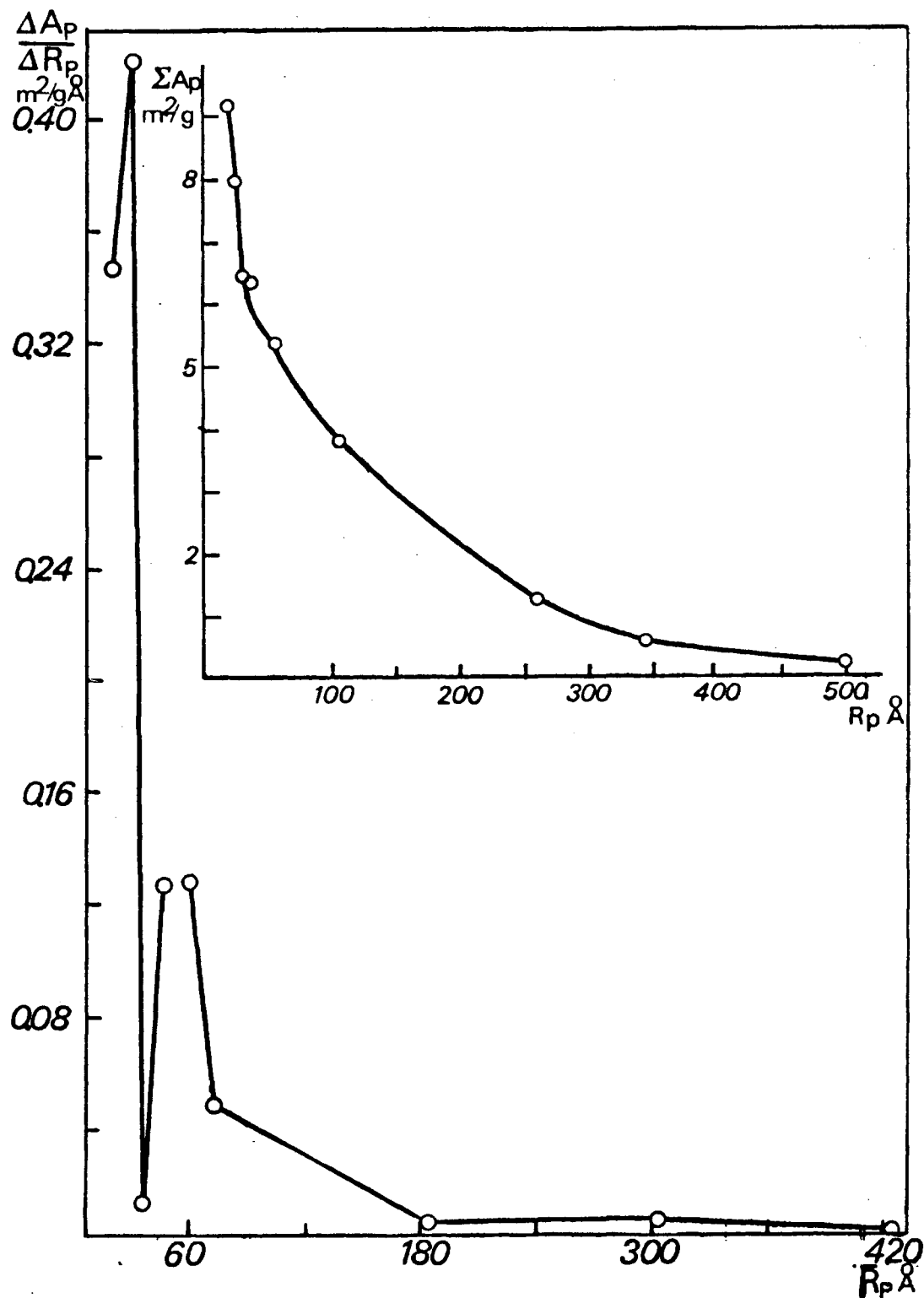


Figura 49. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-1<sub>450</sub>

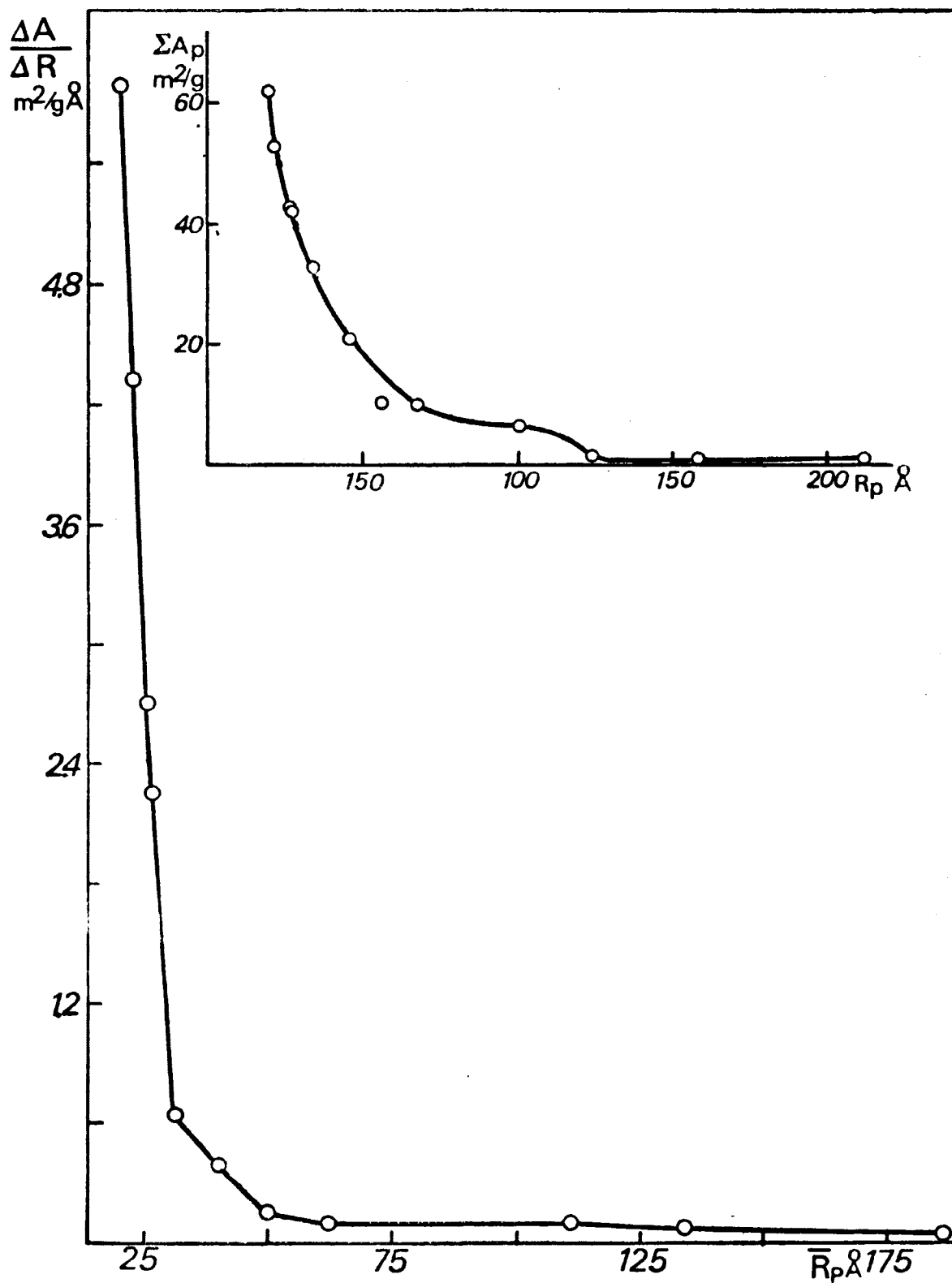


Figura 50. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-2<sub>105</sub>

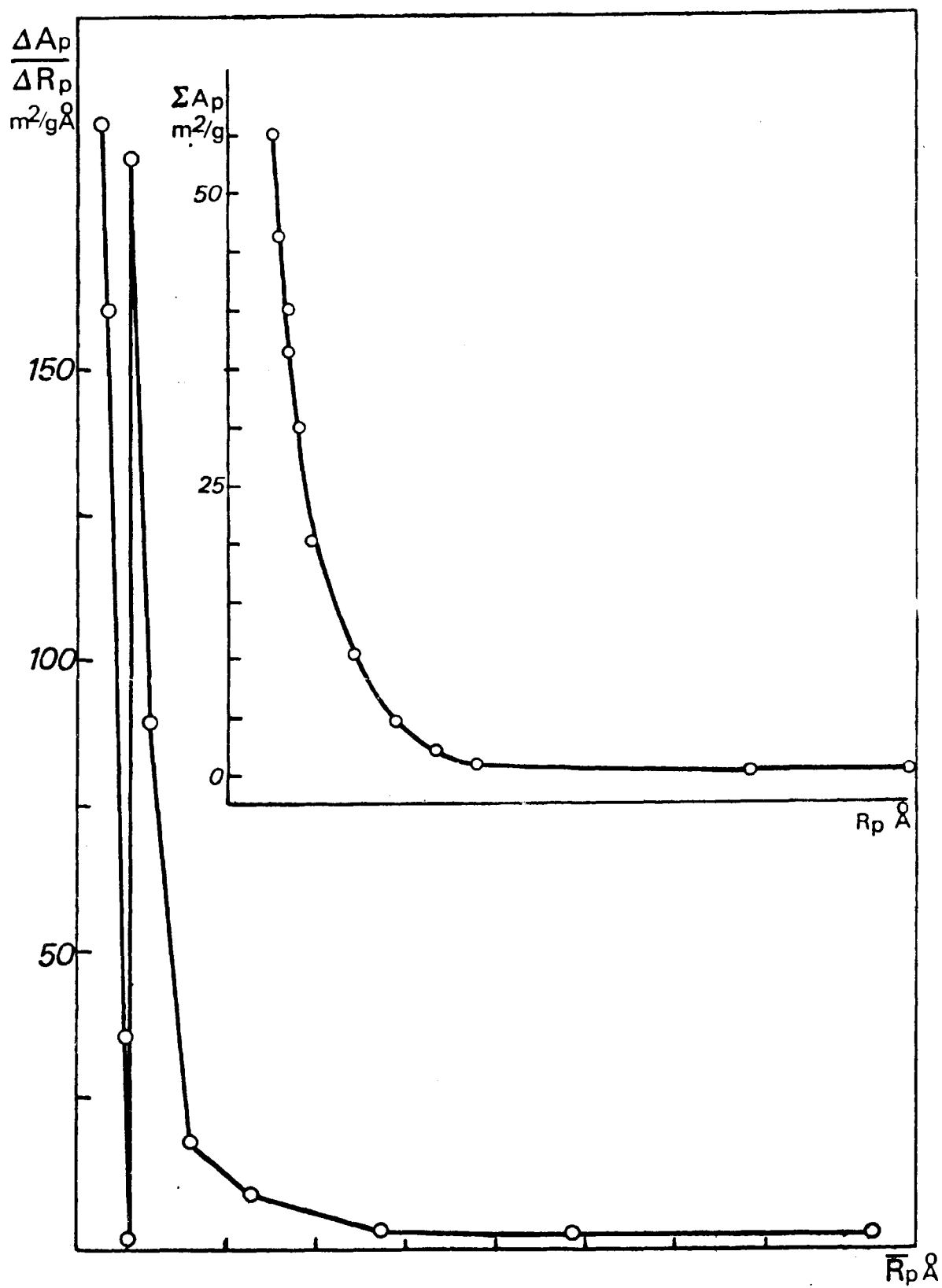


Figura 51. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-2<sub>450</sub>

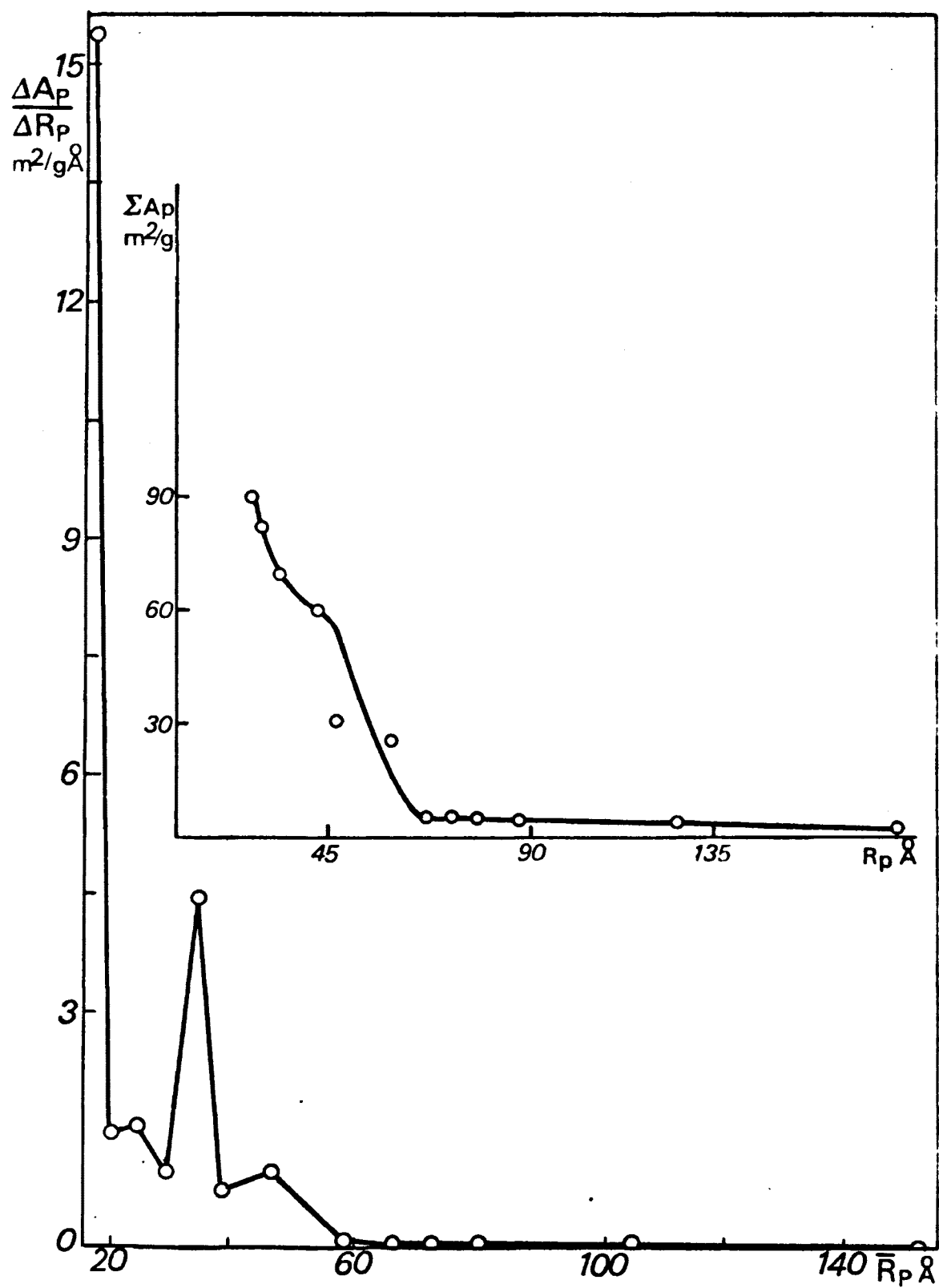


Figura 52. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-3<sub>105</sub>

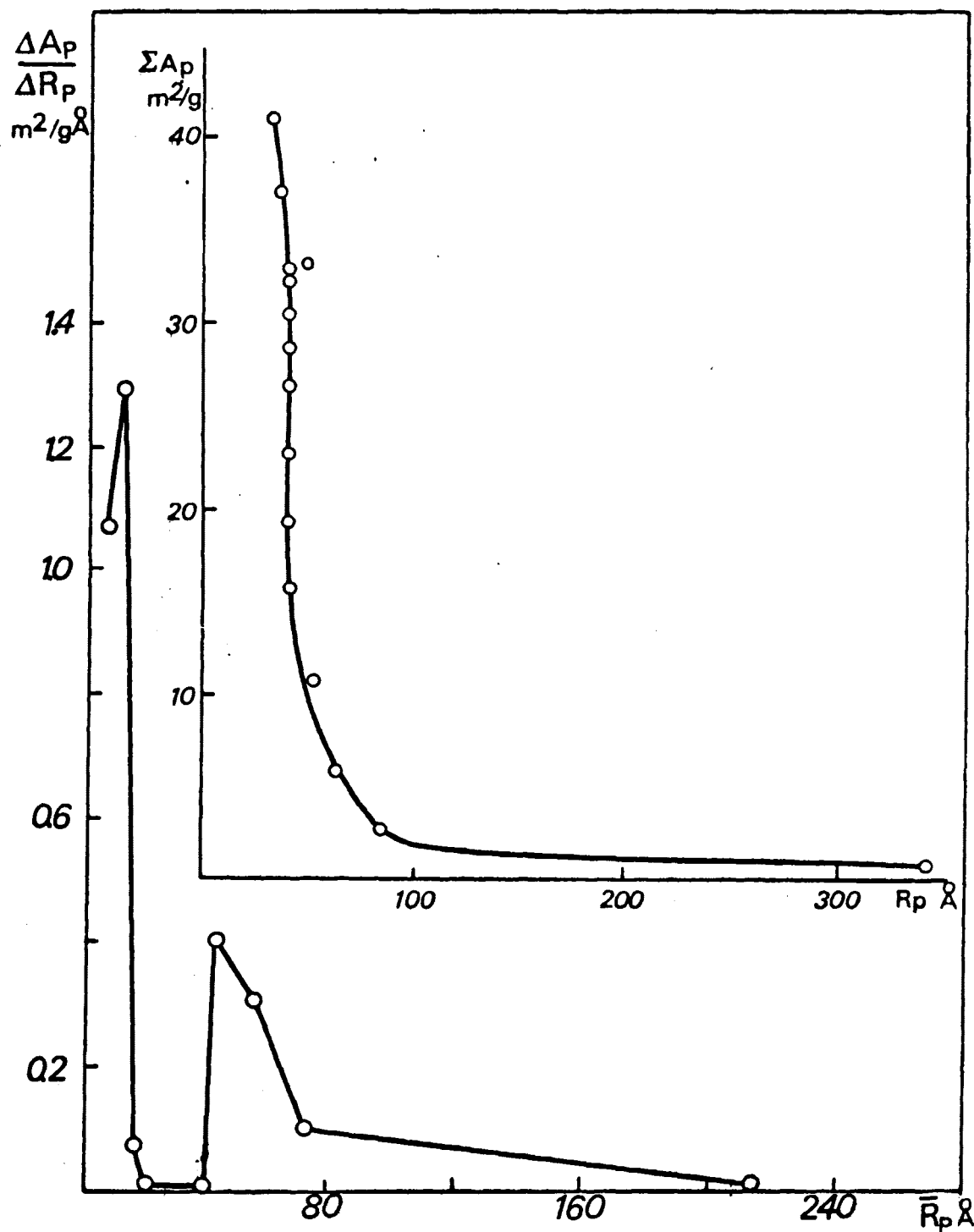


Figura 53. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-3<sub>450</sub>

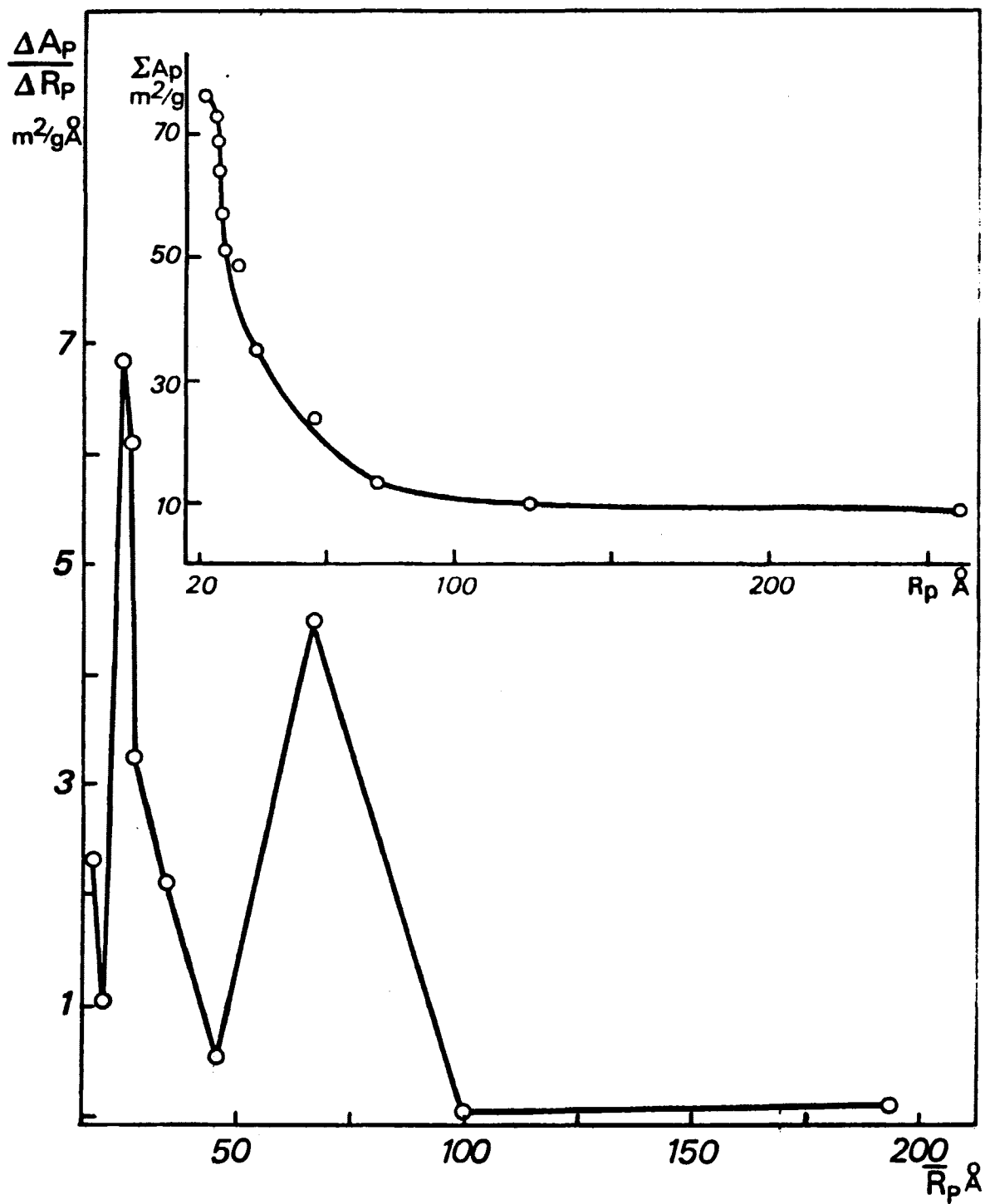


Figura 54. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-4<sub>105</sub>

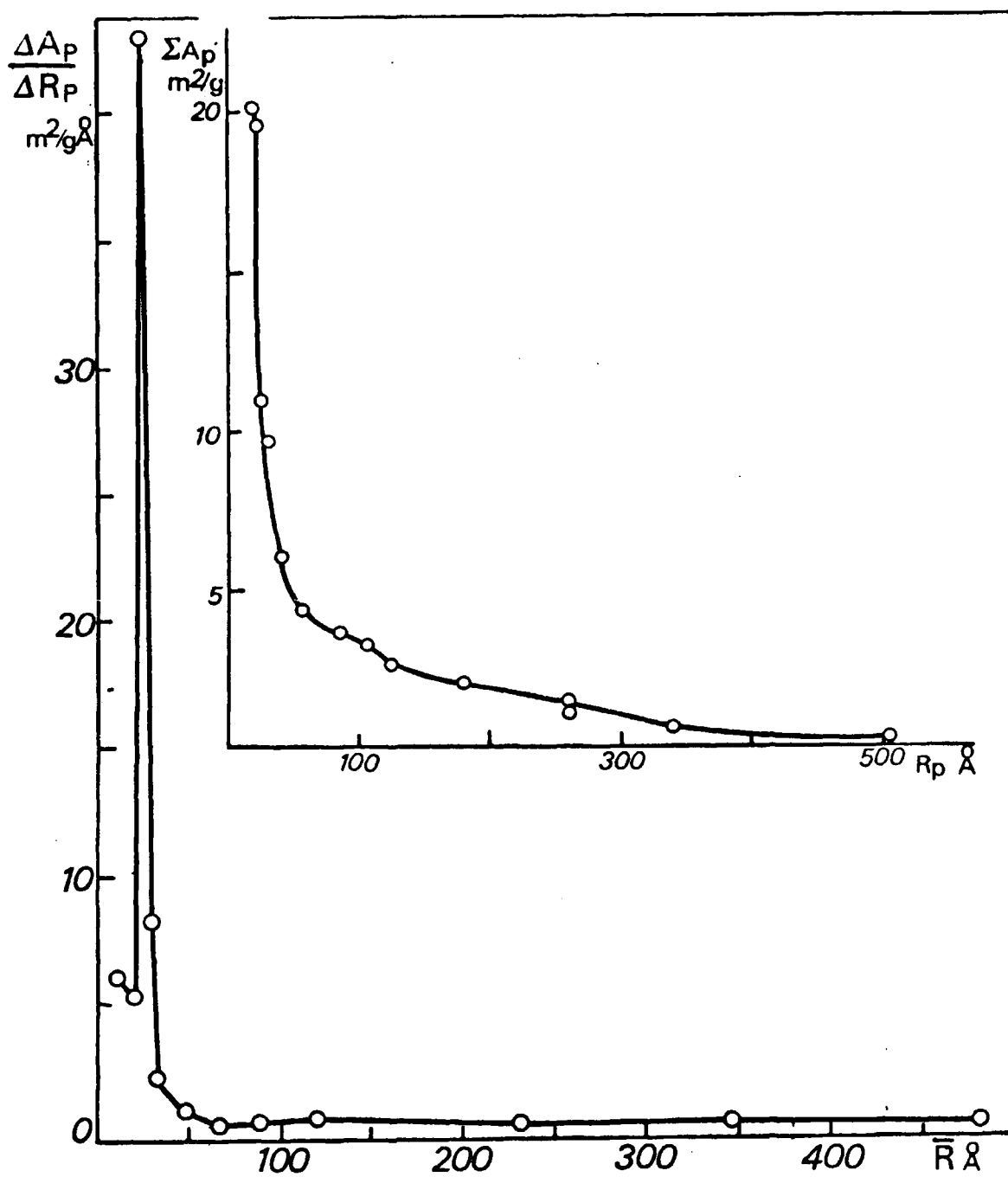


Figura 55. Curvas acumulativa y diferencial de áreas de poros de la muestra B-4<sub>450</sub>

Tabla XVII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-1<sub>105</sub>

$P/P_0$	$\Delta V$	$\Delta V$	$\Delta t$	$\Delta V_g$	$\Delta V_k$	R	$V_p$
0,943	106,97						
0,932	103,32	3,65	0,908	0,00	3,65	1,211	4,42
0,920	99,38	3,94	0,793	0,15	3,79	1,239	4,69
0,910	98,38	1,00	0,551	0,24	0,76	1,265	0,96
0,900	96,79	1,59	0,477	0,23	1,36	1,288	1,75
0,860	93,75	3,04	1,428	0,86	2,18	1,335	2,91
0,850	91,21	2,54	0,276	0,23	2,31	1,398	3,23
0,831	89,68	1,53	0,466	0,54	0,99	1,428	1,41
0,813	87,73	1,95	0,384	0,50	1,45	1,467	2,12
0,753	84,35	3,38	1,009	1,58	1,80	1,541	2,77
0,740	82,92	1,43	0,179	0,35	1,08	1,629	1,76
0,710	81,89	1,03	0,375	0,85	0,18	1,674	0,30
0,680	80,64	1,25	0,332	0,77	0,48	1,760	0,83
0,651	78,64	2,00	0,288	0,72	1,28	1,807	2,31
0,580	76,70	1,54	0,606	1,83	0,11	1,916	0,21
0,522	74,35	2,35	0,419	1,29	1,08	2,091	2,21



Tabla XVII (Continuación)

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-1<sub>105</sub>

$R_p$	$\bar{R}_p$	$A_p$	$\sum A_p$	$\sum V_p$	$\Delta R_p$	$\Delta V_p / \Delta R_p$	$\Delta A_p / \Delta R_p$
177,83							
149,86	163,84	0,84	0,84	4,42	27,97	0,16	0,03
128,03	138,94	1,05	1,88	9,11	21,83	0,21	0,05
114,23	121,13	0,25	2,13	10,07	13,80	0,07	0,02
103,15	108,69	0,50	2,63	11,82	11,08	0,16	0,04
74,45	88,80	1,01	3,64	14,73	28,70	0,10	0,04
69,62	72,04	1,39	5,03	17,95	4,83	0,67	0,29
61,99	65,81	0,67	5,70	19,37	7,63	0,19	0,09
56,16	59,08	1,11	6,81	21,49	5,83	0,36	0,19
42,71	49,44	1,74	8,55	24,27	13,45	0,21	0,13
40,59	41,65	1,31	9,86	26,02	2,12	0,83	0,62
36,39	38,49	0,24	10,10	26,32	4,20	0,07	0,06
32,94	34,66	0,75	10,84	27,16	3,45	0,24	0,22
30,14	31,54	2,28	13,12	29,47	2,80	0,83	0,81
24,83	27,49	0,24	13,36	29,69	5,31	0,04	0,05
21,57	23,20	2,95	16,31	31,89	3,26	0,68	0,91

Tabla XVIII(Continuación)

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-2<sub>105</sub>

$R_p$	$\bar{R}_p$	$A_p$	$\sum A_p$	$\sum V_p$	$\Delta R_p$	$\Delta V_p / \Delta R_p$	$\Delta A_p / \Delta R_p$
223,73							
152,02	187,88	0,15	0,15	0,92	71,71	0,01	0,00
116,74	134,38	0,36	0,51	2,49	35,29	0,04	0,01
104,16	110,45	1,09	1,60	6,36	12,58	0,31	0,09
69,62	86,89	2,77	4,37	14,13	34,53	0,22	0,08
55,30	62,46	2,07	6,44	18,30	14,33	0,29	0,14
45,83	50,56	3,59	10,04	24,17	9,46	0,62	0,38
34,02	39,93	10,89	20,92	38,19	11,81	1,19	0,92
28,45	31,24	12,59	33,52	50,88	5,57	2,28	2,26
25,08	26,77	9,02	42,54	58,67	3,37	2,31	2,68
22,67	23,87	10,41	52,95	66,68	2,42	3,32	4,31
21,28	21,97	8,11	61,06	72,43	1,30	4,14	5,84

Tabla XVIII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-2<sub>105</sub>

$P/P_o$	V	$\Delta V$	$\Delta t$	$\Delta V_g$	$\Delta V_k$	R	$V_p$
0,955	123,33						
0,933	122,56	0,77	2,131	0,00	0,77	1,190	0,92
0,912	121,25	1,31	1,315	0,05	1,26	1,244	1,57
0,901	118,17	3,08	0,536	0,06	3,02	1,284	3,87
0,859	111,73	6,44	1,749	0,64	5,80	1,340	7,77
0,810	107,93	3,80	0,910	0,91	2,89	1,446	4,17
0,770	103,07	4,86	0,697	1,03	3,83	1,532	5,86
0,690	92,19	10,88	1,032	2,38	8,50	1,650	14,02
0,631	82,41	9,78	0,578	2,78	7,00	1,813	12,69
0,584	75,38	7,03	0,391	3,02	4,01	1,941	7,79
0,543	68,49	6,89	9,305	2,98	3,91	2,052	8,02
0,516	63,54	4,95	0,186	2,27	2,68	2,143	5,75

Durante la primera desorción es:

$$\Delta V_f = 0 \quad \text{y} \quad \Delta V_K = \Delta V$$

mientras que en las desorciones sucesivas:

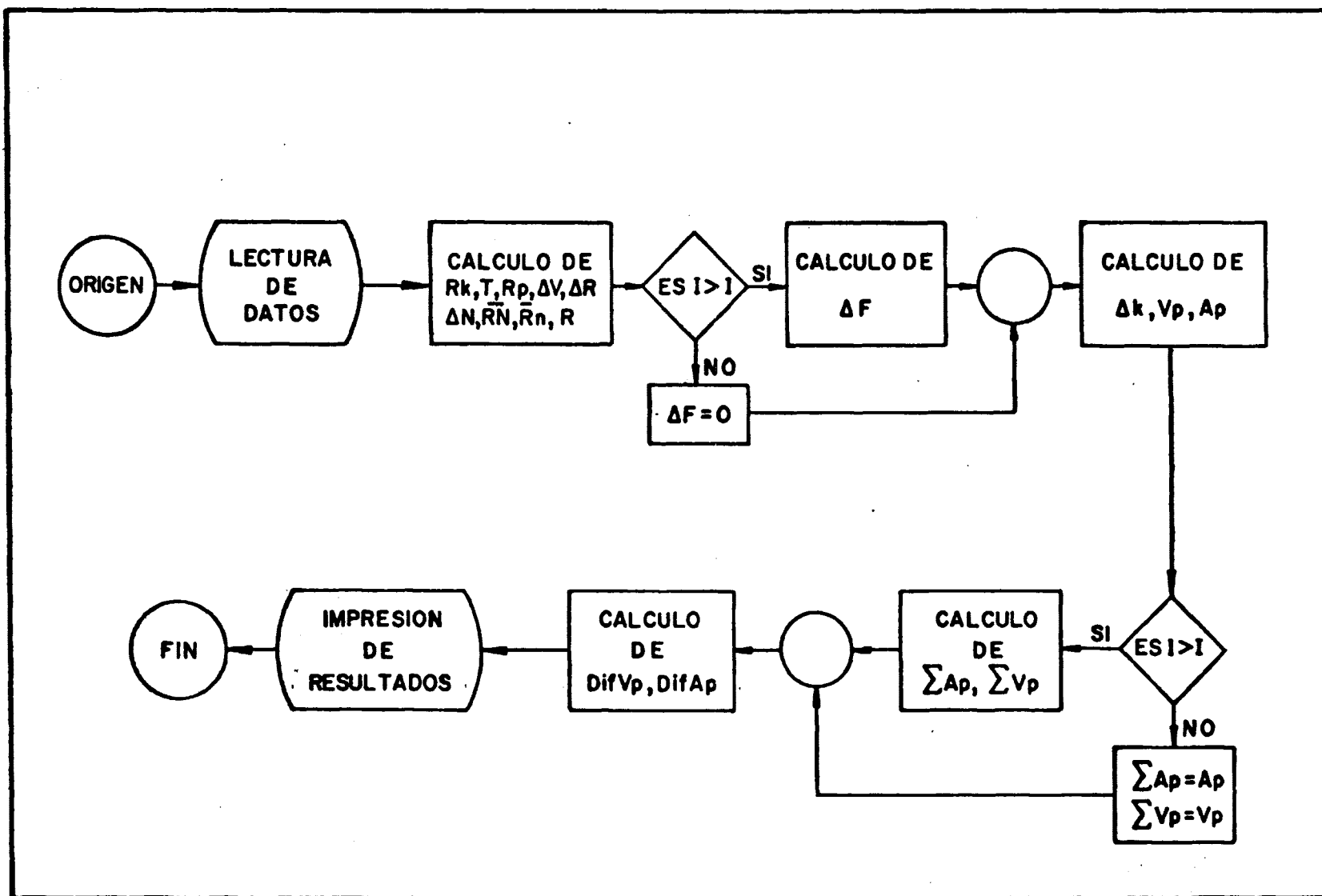
$$\Delta V_K = \Delta V - \Delta V_f$$

Para realizar la integración numérica de la ecuación básica que proporciona la distribución de radios de poros se ha confeccionado un programa de cálculo en el lenguaje FORTRAN IV cuyo organigrama aparece esquematizado en la figura A.

El método de cálculo seguido se ha elegido teniendo en cuenta la naturaleza de las isothermas de adsorción cuyo examen puede orientar sobre algunas peculiaridades de la textura del adsorbente y, al mismo tiempo, sobre la validez y limitaciones de las conclusiones que pudieran extraerse del análisis de los resultados.

### III. 2.e. Resultados

La inspección de las isothermas de adsorción-desorción, representadas en las figuras 14 a 27 pone de manifiesto que, con excepción de las correspondientes a las muestras B-2<sub>105</sub> y B-2<sub>450</sub>, que son del tipo IV y V de la clasificación de BRUNAUER, EMMETT y TELLER, respectivamente, las restantes pueden incluirse en el tipo II de dicha clasificación. Es de observar, además que, el tratamiento térmico de los geles, dentro de las temperaturas ensayadas no modifica sustancialmente, salvo en un caso, la forma de dichas isothermas que continúan siendo del tipo II para los materiales deshidratados.



Por otro lado, el amplio intervalo de presiones relativas entre las que se extiende el bucle de histéresis en todos los casos sugiere la existencia en las muestras de una porosidad heterogénea en la que están ampliamente representados los poros mayores de 20 Å, a juzgar por la posición del extremo inferior de la rama de desorción. Dada, asimismo, la naturaleza de la isoterma, está plenamente justificado el empleo del método B.E.T. para el cálculo de la superficie específica. Por lo que a la determinación de la distribución de radios de poros se refiere, sin embargo, es necesario, con este tipo de isothermas, elegir el método de cálculo y el espesor de la multicapa  $t$  adecuadas, ya que los resultados obtenidos dependen en gran parte, de esta elección, a diferencia de lo que sucede con las isothermas del tipo IV, en cuyo análisis numérico no tiene gran influencia el espesor de la multicapa  $t$ , escogida.

Ello se debe a que la textura de los sólidos que proporcionan isothermas del tipo IV está caracterizada por una porosidad homogénea en la zona de los 200 Å a los 300 Å, donde las pequeñas variaciones en el espesor de la multicapa y aún las aproximaciones introducidas durante el cálculo no afectan sensiblemente el resultado.

IMELIK y col. han puesto de manifiesto que para las isothermas del tipo II el método de cálculo de PIERCE es el que proporciona valores para la superficie específica y volumen de poros acumulativas más en consonancia con las obtenidas por otras técnicas, con tal de introducir en el desarrollo del cálculo el espesor de la multicapa  $t$  dado por la ecuación de HALSEY

$$t = \sigma \left( \frac{5}{2,303 \log P_0/P} \right)^{1/2}$$

donde  $\sigma = 4,3 \text{ Å}$  es el espesor de una capa monomolecular de  $N_2$ .

El empleo de otros métodos de integración numérica más laboriosos como el de BARRETT, JOYNER y HALENDA o de MONTARNAL no mejoran los resultados, por lo que, en la elaboración de los datos de adsorción seguiremos el método PIERCE citado.

La expresión de los resultados puede hacerse en forma de curvas acumulativas de volumen de poros o de superficie, (obtenidas representando la suma de los términos  $\Sigma V_p$  ó  $\Sigma A_p$  en función del radio de poros  $R_p$ ); o de curvas diferenciales que representan la variación de  $\Delta V_p / \Delta R_p$  en función del radio medio de poros,  $\bar{R}_p$ .

En las figuras 28 a 55 se han dibujado las curvas de repartición de radios de poros, y las correspondientes de superficies específicas de las muestras objeto de este estudio, que servirán de base para el estudio de la textura de las mismas.

#### IV. ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATACION DEL $ZnO_2 \cdot nH_2O$





#### IV. 1. CINETICA DEL PROCESO DE DESHIDRATACION

##### IV. 1.a: Principio del método.

Los parámetros que caracterizan la cinética de un proceso a partir de la curva que representa el cambio de una propiedad del sistema, tal como peso, volumen, capacidad calorífica, etc., cuando la temperatura de la muestra se eleva a una velocidad constante, son la energía de activación y el orden de la reacción.

FREEMAN y CARROLL, considerando una reacción representada por el esquema:



han desarrollado un método que permite determinar dichos parámetros. La propiedad elegida, en nuestro caso, ha sido la pérdida de peso de la muestra cuyo valor en función de la temperatura puede obtenerse directamente del correspondiente termograma.

Sea  $x$  la cantidad de muestra en un momento dado  $t$ , la velocidad de reacción es:

$$-\frac{dx}{dt} = K \cdot x^n \quad (2)$$

donde  $K$  es la constante de velocidad y  $n$  el orden de reacción.

De acuerdo con la ecuación de ARRHENIUS,  $K$  vale:

$$K = z \cdot e^{-E^*/RT} \quad (3)$$

en la que  $z$  es el factor de frecuencia y  $E^*$  la energía de

activación global del proceso.

Combinando (2) y (3) se obtiene:

$$z.e^{-E^*/RT} = \frac{-dx/dt}{x^n} \quad (4)$$

Tomando logaritmos y diferenciando:

$$\frac{E^*}{RT^2} dT = d \ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) - n d \ln x \quad (5)$$

Integrando esta expresión entre valores próximos de la temperatura, y dividiendo ambos miembros por  $\Delta \ln x$ , se obtiene:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \ln x} = \frac{\Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt}\right)}{\Delta \ln x} = -n \quad (6)$$

En logaritmos decimales se escribe:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3.R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log x} = \frac{\Delta \log \left(-\frac{dx}{dt}\right)}{\Delta \ln x} = -n$$

Representando:

$$\frac{\Delta \log \left(-\frac{dx}{dt}\right)}{\Delta \log x} \quad \text{frente a} \quad \frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log x} \quad (7)$$

se obtiene una línea recta de cuya pendiente,  $E^*/2,3.R$ , y ordenada en el origen,  $n$ , se puede obtener gráficamente los valores de la energía de activación y el orden de reacción de descomposición.

Para la aplicación de la ecuación (7) a un caso concreto es necesario expresarla en la forma adecuada a

como se exprese la variable  $\underline{x}$ . En el presente caso, dada la naturaleza del sistema que experimenta la transformación, lo más adecuado es expresar la velocidad de reacción por medio de la variación del número de moles de óxido de circonio hidratado en la unidad de tiempo.

Si en la reacción (1),  $n_o$  representa el número inicial de moles de óxido de circonio hidratado y  $\underline{x}$  el de moles del mismo descompuesto en un tiempo  $\underline{t}$ , el número de moles que quedan en el instante  $\underline{t}$  es:

$$n_t = n_o - x \quad (8)$$

Siendo  $\underline{W}$  la pérdida de peso en el tiempo  $\underline{t}$  y  $\underline{W}_c$  la correspondiente al término de la reacción, se puede escribir:

$$W = 2.x.M = 36.x \quad (9)$$

$$W_c = 2.n_o.M = 36.n_o \quad (10)$$

donde  $M = 18$  g/mol, es la masa molecular del agua.

Si se divide la ecuación (9) por la (10) y se sustituye  $\underline{x}$  por el valor obtenido de (8), se obtiene:

$$n_t = n_o - n_o \frac{W}{W_c} \quad (11)$$

Diferenciándola con respecto a  $\underline{t}$ :

$$\frac{d n_t}{d t} = - \frac{n_o}{W_c} \cdot \frac{d W}{d t} \quad (12)$$

La reacción en estudio presupone la descomposición de un sólido, entonces, la ecuación (7) se puede expresar en términos de la cantidad de reactivo descompuesto, suponiendo  $x = n_t$ , en la forma:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3.R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log n_t} = -n + \frac{\Delta \log \left( -\frac{d n_t}{dt} \right)}{\Delta \log n_t} \quad (13)$$

Teniendo en cuenta (12), la ecuación (13) se puede escribir:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3.R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log n_t} = -n + \frac{\Delta \log \left( \frac{n_o}{W_c} - \frac{d n_t}{dt} \right)}{\Delta \log n_t} \quad (14)$$

Restando la ecuación (9) de la (11) se comprueba que la cantidad de sustancia que queda sin descomponer es proporcional a  $W_c - W$ :

$$W_c - W = 2M (n_o - x) \quad (15)$$

La ecuación (14) puede transformarse de modo que las magnitudes que figuran en la misma sean directamente accesibles a la experimentación. Llamando  $W_r$  a  $W_c - W$ , y teniendo en cuenta la ecuación (8) se obtiene:

$$n_t = \frac{1}{2M} (W_c - W) = \frac{W_r}{2M} \quad (16)$$

Sustituyendo en la ecuación (14) el valor de  $n_t$  que se obtiene en (16) y observando que la constante de proporcionalidad,  $1/2M$ , desaparece en las expresiones en que figuran incrementos de logaritmos, la ecuación (14) se puede escribir:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3.R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log W_r} = -n + \frac{\Delta \log \left( \frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_r} \quad (17)$$

En esta forma será utilizada para analizar los resultados experimentales.

#### IV.1. b. Método de cálculo

La representación de la ecuación (17) exige determinar gráficamente, sobre el termograma, los valores de  $dW/dt$  e  $\Delta P$  para cada temperatura. A partir de los mismos se calcula  $\Delta \log(-dW/dt)$  y  $\Delta \log W_r$  que corresponde a cada intervalo  $\Delta T^{-1}$ .

La pendiente de los distintos puntos de la curva se ha obtenido dividiendo ésta en intervalos de un minuto por un sistema de rectas paralelas al eje vertical y trazando por los extremos de los diferentes intervalos paralelos al eje de los tiempos, tal como se indica en la figura. La velocidad de descomposición en cada punto B del termograma expresada en mg/2 min., viene medida por la distancia vertical A'C entre las intersecciones con la curva de las dos rectas verticales que pasan, a la distancia de un minuto, a uno y otro lado del punto B.

En la tabla XX se reflejan los datos correspondientes a las diferentes experiencias. En ellas las sucesivas columnas representan las magnitudes siguientes:

1: Tiempos

2:  $(\frac{dW}{dt})_t$ , velocidad con que disminuye el peso de la muestra en el instante t, expresada en mm/2 min. (1 mm =  $15,7 \cdot 10^{-3}$  mg).

3:  $\log (dW/dt)_t$

4:  $\Delta \log (dW/dt) = \log (\frac{dW}{dt})_{t+1} - \log (\frac{dW}{dt})_t =$   
 $= \log \frac{(dW/dt)_{t+1}}{(dW/dt)_t}$

5: Pérdida de peso en el instante t, expresada en mm.

6:  $W_r = W_c - W$ : cantidad de materia volátil que contiene la muestra en el instante t.

$$7: \log W_r = \log (W_c - W)$$

$$8: \log W_r = \log W_{r(t+1)} - \log W_{r(t)}$$

9: Temperatura, expresada en °K.

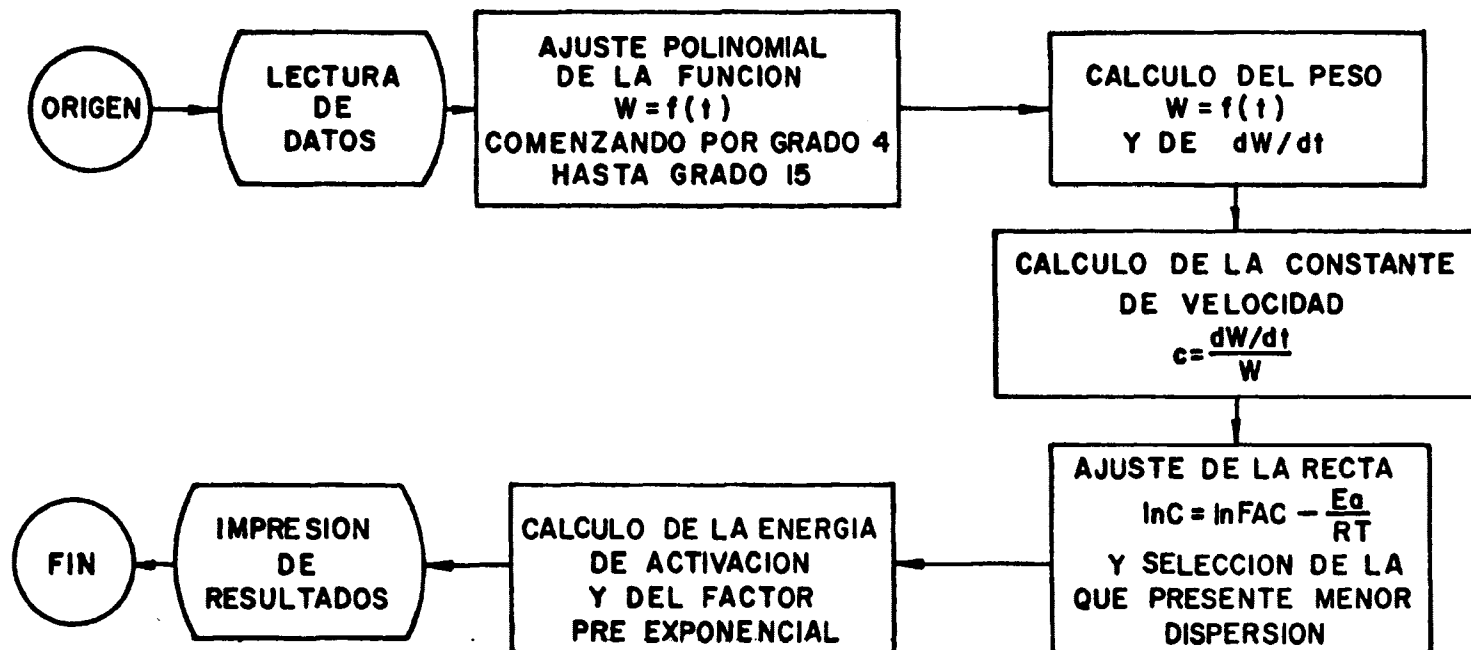
$$10: T^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$11: \Delta T^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$12: Y = \frac{\Delta \log(dW/dt)}{\Delta \log W_r}$$

$$13: X = \frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r} \cdot 10^3$$

Debido a la gran cantidad de cálculo numérico que exige este método se ha desarrollado el programa en lenguaje Fortran IV. A continuación se indica el organigrama correspondiente.





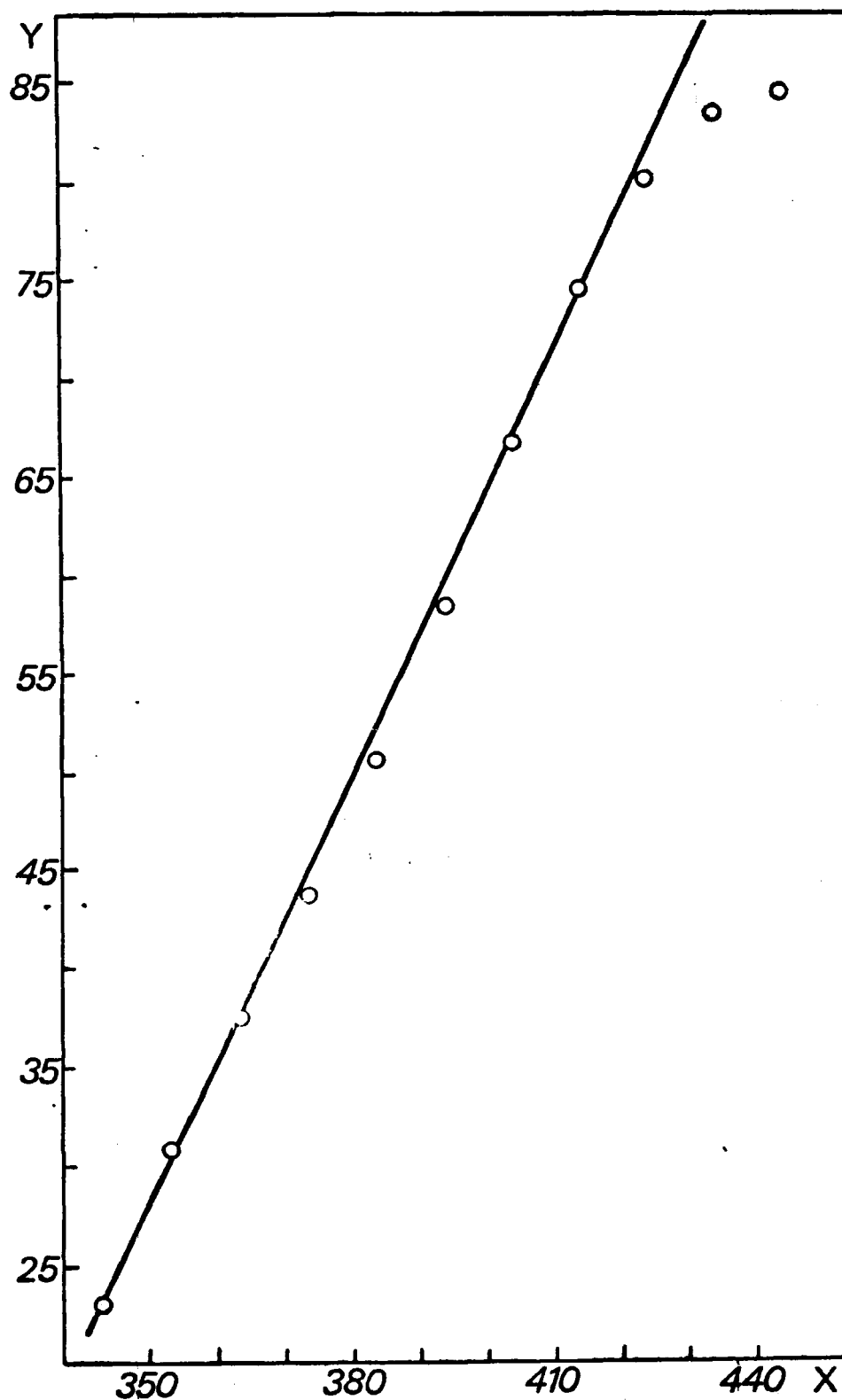


Figura 57. Representación de los datos de velocidad de descomposición del óxido de circonio, de acuerdo con la ecuación de FREEMAN y CARROLL.

TABLA XIX

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de FREEMAN y CARROLL

Tratamiento al aire

Tiempos (min.)	Pesos (mg)	T(°12)	W calculados (mg)	$\frac{dW}{dT}$	$\frac{dW/dT}{W}$
1,0	1,2738	333,0	1,2726	-0,0146	0,0115
2,0	1,2480	343,0	1,2505	-0,0286	0,0228
3,0	1,2158	353,0	1,2171	-0,0376	0,0309
4,0	1,1803	363,0	1,1762	-0,0439	0,0373
5,0	1,1319	373,0	1,1296	-0,0491	0,0435
6,0	1,0739	383,0	1,0780	-0,0543	0,0504
7,0	1,0191	393,0	1,0210	-0,0595	0,0586
8,0	0,9578	403,0	0,9592	-0,0638	0,0666
9,0	0,8997	413,0	0,8939	-0,0663	0,0742
10,0	0,8288	423,0	0,8274	-0,0662	0,0799
11,0	0,7578	433,0	0,7624	-0,0634	0,0832
12,0	0,6998	443,0	0,7011	-0,0589	0,0841
13,0	0,6482	453,0	0,6446	-0,0538	0,0835
14,0	0,5934	463,0	0,5936	-0,0479	0,0807
15,0	0,5482	473,0	0,5496	-0,0396	0,0721
16,0	0,5160	483,0	0,5152	-0,0292	0,0567
17,0	0,4869	493,0	0,4870	-0,0327	0,0671

Los valores calculados para:

$$\frac{\Delta \log (dW/dt)}{\Delta \log W_r} \quad y \quad \frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r} \cdot 10^{-3}$$

se representan de acuerdo con la ecuación de FERREMAN y CARROLL:

$$-\frac{\frac{E^*}{2,3.R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log W_r} = -n + \frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \log W_r}$$

#### IV. 1.c: Resultados.

En la figura 57 se ha reproducido un ejemplo de las representaciones obtenidas. Como se aprecia, los puntos se sitúan sobre una línea recta a partir de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación.

Proceso al aire:

$$X = TA$$

$$Y = \frac{dW/dT}{W} \cdot 10^3$$

$$E_A = 4,23 \text{ Kcal/mol}$$

## V. DISCUSION DE LOS RESULTADOS



## V.1. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES PREPARADOS

### V.1.a. Composición química y estructura cristalina

La composición de los diferentes xerogeles de óxido de circonio preparados, figuran en las tablas III y IV de la sección II.2, expresada en tantos por ciento de óxido y de agua total. Para su estudio comparativo es preferible referir la composición a moles por ciento como aparece en la tabla XX, cuyos valores han sido calculados a partir de los datos contenidos en las tablas citadas más arriba

Tabla XX

Composición molar de los xerogeles de óxido de circonio

Muestra	moles $ZrO_2\%$	moles $H_2O\%$	$H_2O/ZrO_2$
A-1	0,594	1,425	2,50
A-2	0,660	1,025	1,55
A-3	0,550	1,782	3,23
B-1	0,650	1,096	1,68
B-2	0,610	1,375	2,26
B-3	0,633	1,195	1,88
B-4	0,616	1,320	2,14

La consideración de los datos de la tabla XX revela, en primer término, que la composición molar de los distintos xerogeles varía dentro de límites relativamente estrechos. Como durante una de las fases de su preparación los geles de óxido de circonio son abundantemente lavados con agua, la proporción de ésta que pueden fijar dependerá, entre otros factores, del grado de dispersión de la fase sólida, y del pH del medio reaccional, que condiciona la composición de gel al producirse su precipitación y aún su evolución ulterior.

En cambio, la relación agua/alcohol durante la hidrólisis de los alcóxidos de la segunda serie de muestras que algunos autores han encontrado que afecta al grado de cristalinidad o a la composición de los aerogeles de circonio no parece que en nuestro caso pueda jugar un papel significativo ya que durante la fase de tratamiento a reflujo y ulterior lavado del gel los restos del alcóxido de circonio que hubieran podido quedarse sin hidrolizarse, al añadirse el agua a la disolución de alcoholato, lo habrán hecho completamente.

En cualquier caso puede observarse que las muestras de la serie A, (preparadas con hidrólisis de  $\text{Cl}_4\text{Zr}$ ) difieren algo más ampliamente de su composición que las preparadas por hidrólisis de los alcoholatos (Serie B). Entre estas últimas, las obtenidas a partir del propilato, contienen menos agua que las preparadas a partir del butilato, y ello con independencia de que la hidrólisis se haya realizado por adición de la cantidad estequiométrica de agua exigida para la reacción del alcoholato o a la disolución de éste en el alcohol correspondiente.

Los datos de difracción de Rayos X de los distintos materiales permiten caracterizar la naturaleza de las fases presentes en los mismos en muchos casos, si bien la ausencia de reflexiones no puede interpretarse inequívocamente como falta de cristalinidad o de transformaciones de fase que pueden ponerse, con frecuencia, de manifiesto con otras técnicas.

En la tabla V se recogen los espaciados reticulares correspondientes a las reflexiones observadas en las muestras de la serie A y en los productos resultantes de su tratamiento térmico a diferentes temperaturas, y en la tabla VI los resultados correspondientes a las muestras de la serie B.

Las muestras tratadas a temperaturas inferiores a

250°C no presentan reflexiones de ningún orden, por lo que, en principio, es necesario admitir que son amorfas y por ello no aparecen en dichas tablas.

El dióxido de circonio es una sustancia polimorfa que se presenta, en condiciones normales, en la variedad monoclinica (Badeleyita) aunque puede obtenerse también en la forma tetragonal, rómbica y, en ciertas condiciones, cúbica.

Los datos consignados en la bibliografía relativos a la estructura, dimensiones de la celdilla y temperaturas de transformación de las diferentes variedades son relativamente poco concordantes. Esto se debe, en gran parte, a la extraordinaria influencia que el método y condiciones de preparación del compuesto así como su historia térmica (temperatura y duración del tratamiento, velocidad de calentamiento y enfriamiento) tienen sobre la estructura y propiedades del sólido.

Se ha observado que los óxidos de fórmula  $\text{MO}_2$  para los que la relación de radios  $r^+/r^-$  es superior a 0,67 adoptan una estructura tipo fluorita, mientras que cuando esta relación es inferior a 0,67, cristalizan, de preferencia, con la estructura del rutilo o del cuarzo.

El óxido de circonio, con una relación de radios intermedia ( $\text{Zr/O}=0,571$ ) adopta en su modificación monoclinica, que es la estable entre la temperatura ambiente y los 1000°C, una estructura tipo fluorita deformada, en la que el átomo de circonio se rodea de siete átomos de oxígeno a distancias comprendidas entre 2,04 y 2,26 Å.

Por encima de los 1000°C el óxido de circonio monoclinico se transforma irreversiblemente en la variedad



tetragonal de alta temperatura, con una notable contracción de volumen ( $\sim 7\%$ ) acompañada de la aparición de tensiones en la red, que puede relacionar la rotura de las piezas cerámicas contruidas con este material. Debido a la baja conductividad térmica del  $\text{ZrO}_2$  la fase tetragonal, no puede ser conservada mediante congelación del equilibrio a la temperatura ambiente. No obstante, puede obtenerse una modificación tetragonal metaestable a temperaturas medias por descomposición térmica del hidróxido, oxicloruro, nitrato u oxalato de circonio a temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$ , que por tratamiento a temperaturas superiores o por prolongado calentamiento a  $600^\circ\text{C}$  se transforma irreversiblemente en la variedad monoclinica, con la que tiene en común el poseer una red tipo de fluorita deformada.

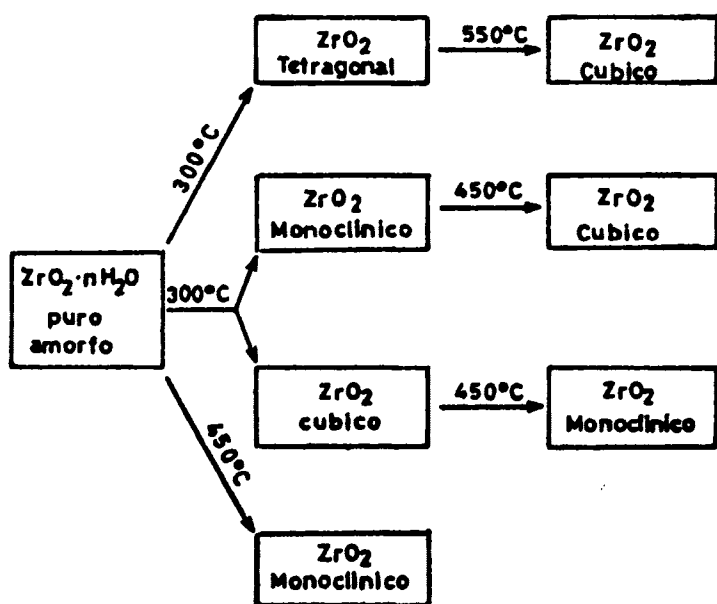
Además de las modificaciones reseñadas, el dióxido de circonio, en presencia de pequeña proporción de cationes extraños, puede adoptar una forma cúbica con la red de la fluorita que ha sido observada en los productos de la oxidación anódica del circonio y en el dióxido de circonio monoclinico bombardeado con neutrones rápidos.

En forma esquemática, el dominio de estabilidad de las modificaciones indicadas (que no son todas las conocidas) puede describirse en la forma que aparece en el esquema 1°.

La comparación de las reflexiones características de las distintas muestras con las propias de cada fase que aparecen en las tablas V y VI bajo el epígrafe sustancia de referencia permite establecer la estructura de la fase sólida predominante en cada caso.

Para examinar los resultados en su conjunto, se ha construido la tabla VII en la que se incluye las muestras tratadas a temperaturas inferiores a  $250^\circ\text{C}$  que no dieron líneas de difracción.

ESQUEMA 1°



El examen de los datos consignados en dicha tabla sugieren la existencia de dos nuevas transformaciones de fase no referidas, a nuestro conocimiento, en la bibliografía.

La muestra A-1, en efecto, se presenta como un sólido amorfo hasta los 300°C, a partir de esta temperatura aparecen en el diagrama de difracción las reflexiones características de la modificación tetragonal, que aunque indistinguible desde el punto de vista cristalográfico de la fase de alta temperatura, debe corresponder, dado el volumen de temperatura en que se observa, a la fase de baja temperatura descrita en la bibliografía. Por encima de 500°C, esta modificación se transforma en la cúbica, sin pasar por la forma monoclinica, y sin la adicción de iones tales como magnesio o calcio que pudiera estabilizarla.

Los datos del análisis químico de impurezas han reflejado la presencia de trazas de Fe unicamente en el material, por lo que, no parece lógico atribuir a éstos el efecto inductor o estabilizador que parece necesario para facilitar la transformación observada.

Los resultados consignados en la bibliografía referentes a la determinación de los parámetros de la red cúbica del  $ZrO_2$ , han sido obtenidos sobre muestras estabilizadas con cantidades decrecientes, pero significativas, de óxidos alcalinotérreos siguiendo un método de extrapolación o bien sobre soluciones sólidas de composición variable (de 4 a 40 moles % de ONy) pero no sobre una muestra de  $ZrO_2$  pura en la que no había sido observada esta modificación.

Por lo que se refiere a la muestra A-2 se observa asimismo, una transformación de la modificación monoclinica en la cúbica a 450°C. Esta transformación como apuntábamos más arriba, parece requerir la presencia de iones estraños en la red del  $ZrO_2$ , y solo había sido observada en el sentido

modificación monoclnica  $\longrightarrow$  modificación cúbica  
y no en el contrario. El comportamiento de la muestra B-2  
es significativo en este sentido, pues los diagramas de di-  
fracción de la misma sugieren la existencia de una trans-  
formación inversa:

modificación cúbica  $\longrightarrow$  modificación monoclnica  
en un material constituido por  $\text{ZrO}_2$  puro. Este hecho, que  
no parece ser casual, creemos reviste un gran interés. Por  
otro lado las muestras A-3, B-1 y B-3 presentan, a juzgar  
igualmente por los datos de difracción de Rayos X una trans-  
formación de fase:

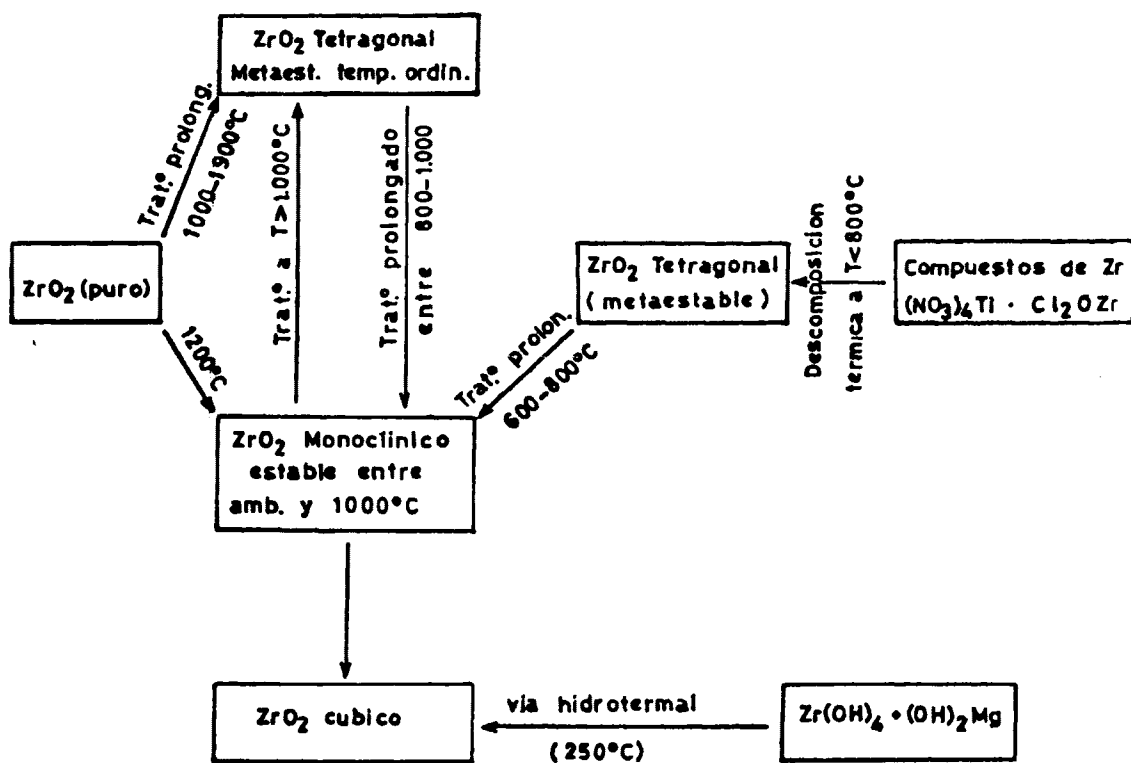
modificación amorfa  $\longrightarrow$  modificación cúbica  
a los  $450^\circ\text{C}$ , conservando la estructura cúbica hasta el lí-  
mite de las temperaturas ensayadas, mientras que la muestra  
B-4 experimenta en las mismas condiciones la transformación:

modificación amorfa  $\longrightarrow$  modificación monoclnica

A juzgar pues por los datos que anteceden, y ba-  
sándonos en los resultados proporcionados por la difracción  
de Rayos X, parece que puede establecerse la existencia de  
la fase cúbica del  $\text{ZrO}_2$  puro en las condiciones ordinarias  
de temperatura y su transformación reversible en la modifi-  
cación cristalina monoclnica a  $450^\circ\text{C}$ , así como la de la  
fase tetragonal en la cúbica, con carácter irreversible den-  
tro del límite de las temperaturas ensayadas. Estos resulta-  
dos permiten ampliar el diagrama de dominios de estabilidad  
de las diferentes modificaciones del  $\text{ZrO}_2$  en la forma indi-  
cada en el esquema 2°.

La consideración de este diagrama sugiere la po-  
sibilidad de un equilibrio entre las modificaciones cúbicas  
y monoclnica que podría desplazarse hacia la formación de

ESQUEMA 2°



una de ellas en condiciones experimentales adecuadas dentro de un margen estrecho de temperaturas.

El método de trabajo utilizado no permite obtener mayor información sobre la naturaleza de la transformación ya que los diagramas han de hacerse sobre un sistema meta-estable cuya velocidad de transformación no es posible determinar. El problema queda, pues, abierto a ulterior investigación con el auxilio de la cámara de alta temperatura.

#### V.1.b. Efectos térmicos y cambios de fase

Los termogramas de deshidratación de los xerogel (figuras 3 a 6) muestran que aunque la pérdida de peso varía de una a otra serie de muestras, y según que el proceso de deshidratación se lleve a cabo al aire (figuras 3 y 5) o en corriente de nitrógeno (figuras 4 a 6), la forma de las curvas es, esencialmente, la misma. La mayor parte del agua del xerogel se pierde de manera progresiva por debajo de los 200°C, observándose entre 380 y 400°C, en las muestras de la Serie A, y entre 400 y 425, en las de la serie B un pequeño escalón, que coincide aproximadamente con la aparición de un cambio de fase de los materiales.

Las curvas de ATD presentan como característica común un amplio pico endotérmico, entre 100 y 120°C que corresponde a la pérdida de agua del xerogel y dos picos exotérmicos menos pronunciados hacia los 280°C el primero y entre 420 y 450°C el segundo.

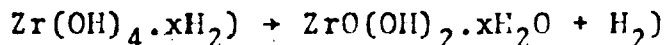
Contrastando estos resultados con los de difracción de Rayos X es posible identificar el pico a 280°C con el efecto exotérmico de una transformación de fase que consistirá en la cristalización del óxido de circonio hidratado amorfo, en las variedades tetragonal (muestra A-1),

monoclínica (muestra A-2) o cúbica ( muestra B-4 ). En las restantes muestras se producen a esa misma temperatura una reorganización, pero los rayos X no detectan la aparición de núcleos cristalinos.

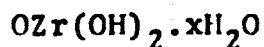
El segundo efecto exotérmico se presenta en las muestras de la Serie B a 420°C y se debe a la cristalización de la fase amorfa de óxido de circonio hidratado en las variedades cristalinas cúbicas (muestras B-1 y B-3) y monoclínica (muestra B-4). La muestra B-2 que a partir de 300°C contiene núcleos de la modificación cúbica del óxido de circonio, se transforma a 420°C en la variedad monoclínica estable. El comportamiento de las muestras de la Serie A es ahora ligeramente diferente pues la A-1 (obtenida por hidrólisis de  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  en medio acuoso en presencia de  $\text{NH}_3$ ) que hacia los 300°C habia cristalizado en la modificación tetragonal, no se transforma en la cúbica hasta los 530°C aproximadamente, mientras que las A-2 y A-3 lo hacen en la forma cúbica a 450°C (en atmósfera de  $\text{N}_2$ ) y a 510°C al aire.

Los datos que anteceden muestran la complejidad del proceso de deshidratación del gel de óxido de circonio hidratado y el número relativamente elevado de fases de transformaciones observadas.

ZAITSEV a observado que en el precipitado reciente de hidróxido de circonio pueden reemplazarse los cuatro grupos  $\text{OH}^-$  por otros tantos iones  $\text{F}^-$  y concluye que en suspensión acuosa existe el compuesto  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  si bien su estabilidad es tan pequeña que por envejecimiento se deshidrata dando lugar las oxidróxido



Esta sustancia es amorfa a los rayos X, pero su espectro de adsorción en el infrarrojo pone de manifiesto la presencia de grupos OH y moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno, así como la posible existencia de un doble enlace  $Zr=O$  que se revela por la presencia de una banda a  $877\text{ cm}^{-1}$  análoga a la encontrada en los oxoderivados polímeros del circonio. Estas bandas han sido encontradas en los xerogeles preparados por nosotros, con independencia del método seguido para su obtención, lo que sugiere, que el material sólido de partida, es en todos los casos un oxihidróxido de circonio hidratado



Este resultado viene apoyado por el valor constante de la energía de activación del proceso de deshidratación ( $4,23\text{ Kcal/mol}$ ) que ha sido encontrado para las diferentes muestras, a partir de sus auxotermas de descomposición por el método de FREEMANN y CARROLL ( figura 57)



## V.2 EVOLUCION DE LA TEXTURA DE LOS XEROGELES DE OXIDO DE CIRCONIO CON EL TRATAMIENTO TERMICO

### V.2.a. Superficie específica

En las gráficas 58 y 59 aparecen representados los valores de la superficie específica en  $\text{m}^2/\text{gr}$  en función de la temperatura del tratamiento térmico de las muestras A-1, A-2 y A-3 y en las figuras 60 y 61 los correspondientes a las muestras B-1, B-2, B-3 y B-4. Se observa que en todos los casos el área superficial disminuye de forma más o menos acusada al aumentar la temperatura del tratamiento, ya sea éste al aire o bajo vacío.

De las tres muestras de la Serie A, las A-2 y A-3 que fueron preparadas por hidrólisis de  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  en presencia de alcohol propílico o butílico respectivamente presentan una superficie específica más elevada que la A-1, obtenida en ausencia de alcohol. Se observa además, que el contenido en agua de la A-2 (Tabla 22) es superior al de la A-3 y este hecho parece guardar relación con el área superficial, pues de las cuatro muestras de la Serie B, las dos que poseen mayor contenido en agua (B-1 y B-3) son también las de superficie más elevada. Las posiciones relativas de las diferentes curvas se mantienen, en general cuando el tratamiento térmico se realiza a vacío (figuras 58 y 60) pero los valores de la superficie específica aumentan de un 4 a un 10% en la Serie A y de un 1 a un 140% en la Serie B. (Tabla 21).

Es de observar que el tratamiento térmico a vacío produce una disminución más acusada de la superficie específica en las muestras de la Serie B que en las de la Serie A. En consecuencia, la diferencia de superficie específica entre los materiales tratados al aire y a vacío

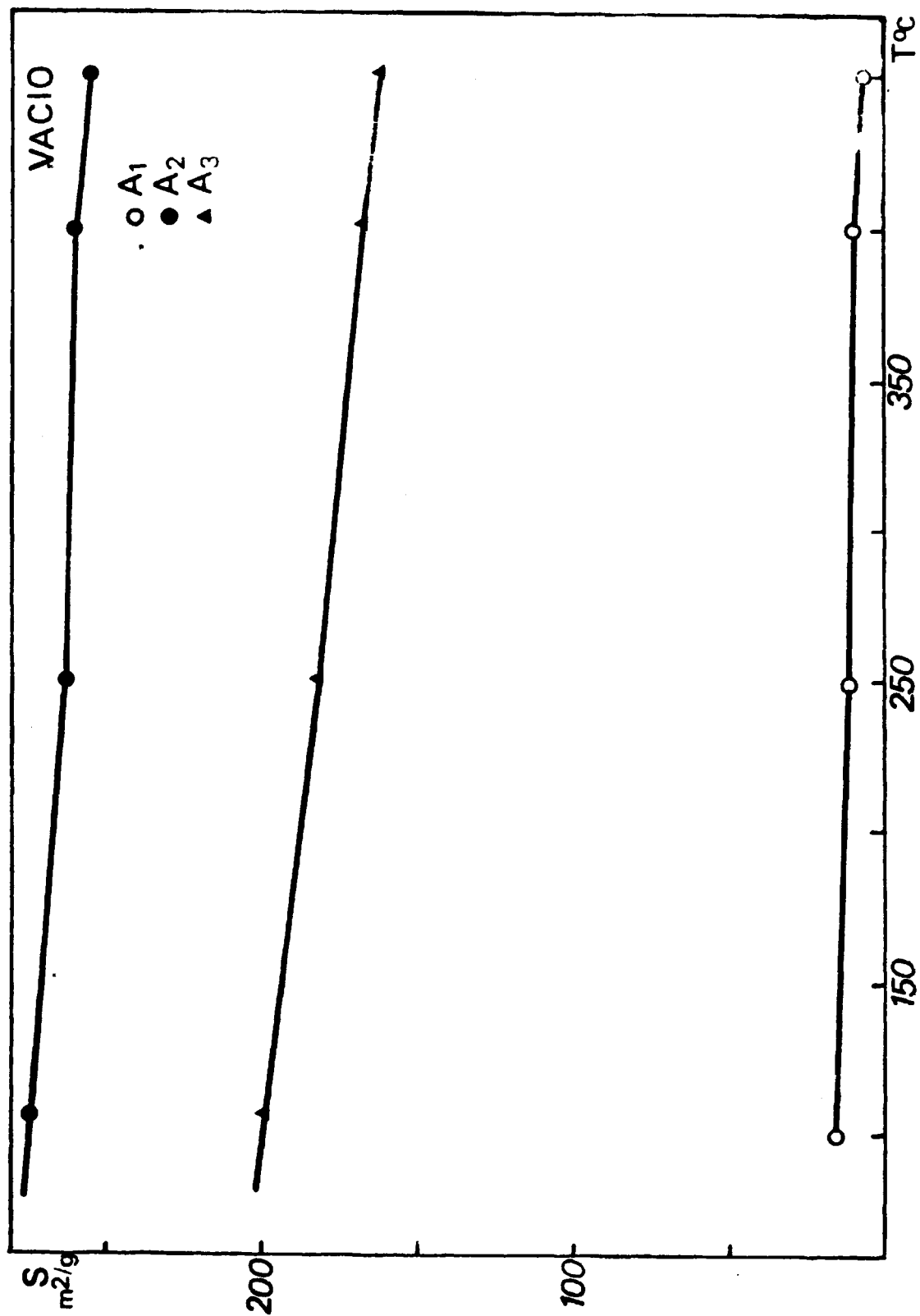


Figura 58. Superficie específica en función de la temperatura. Serie A (vacío)

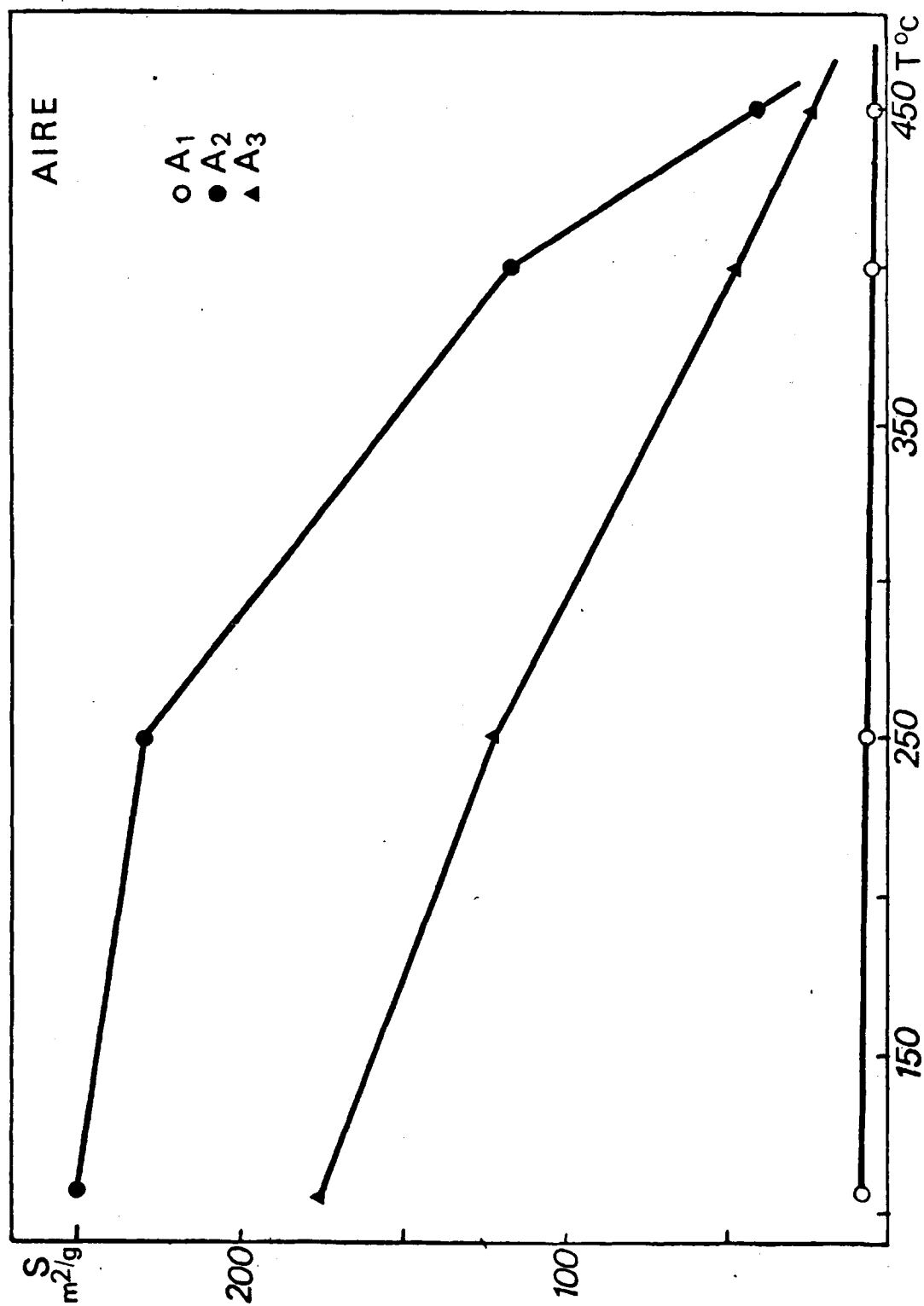


Figura 59.- Superficie específica en función de la temperatura. Serie A (aire)

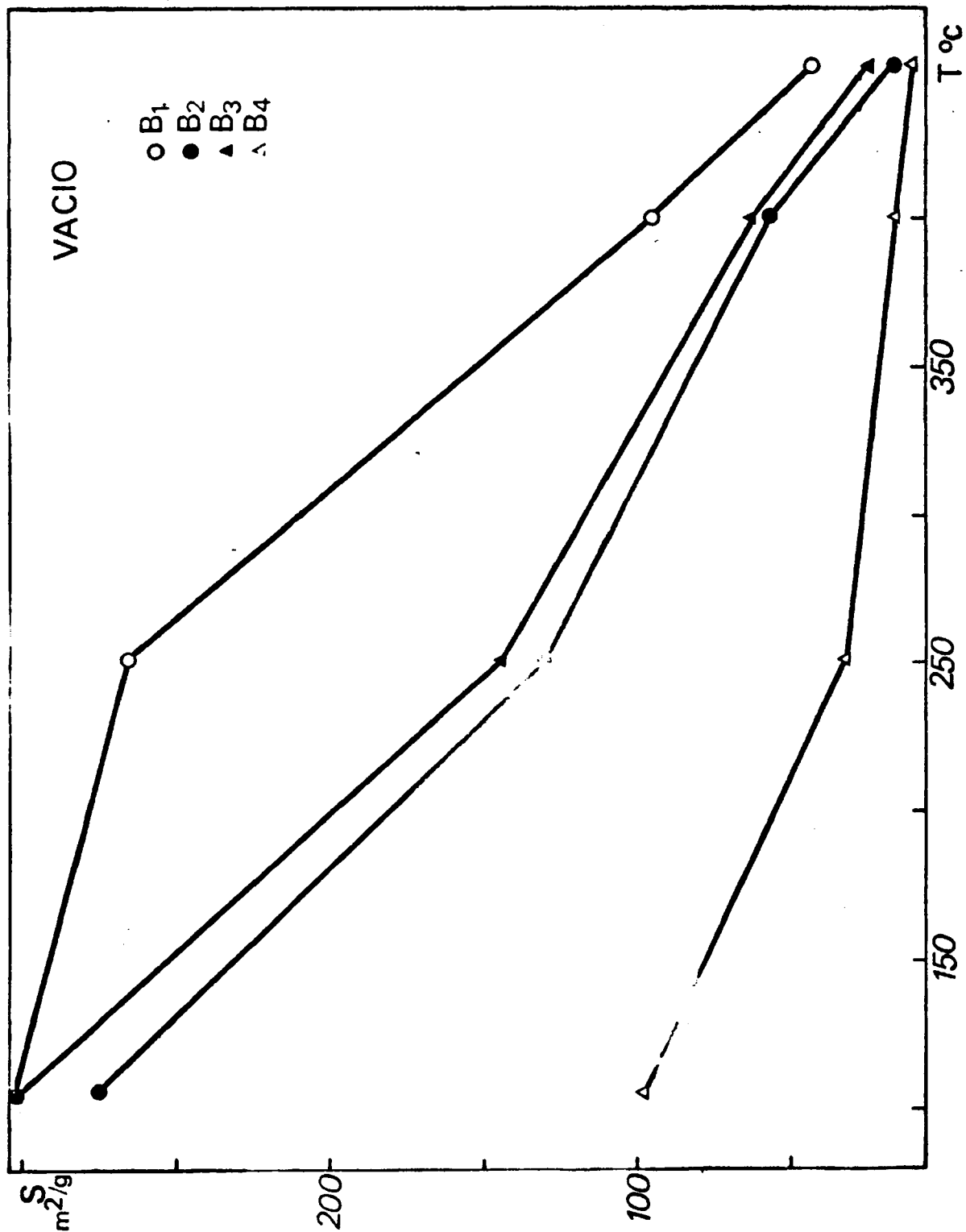


Figura 60.- Superficie específica en función de la temperatura. Serie B (vacío)

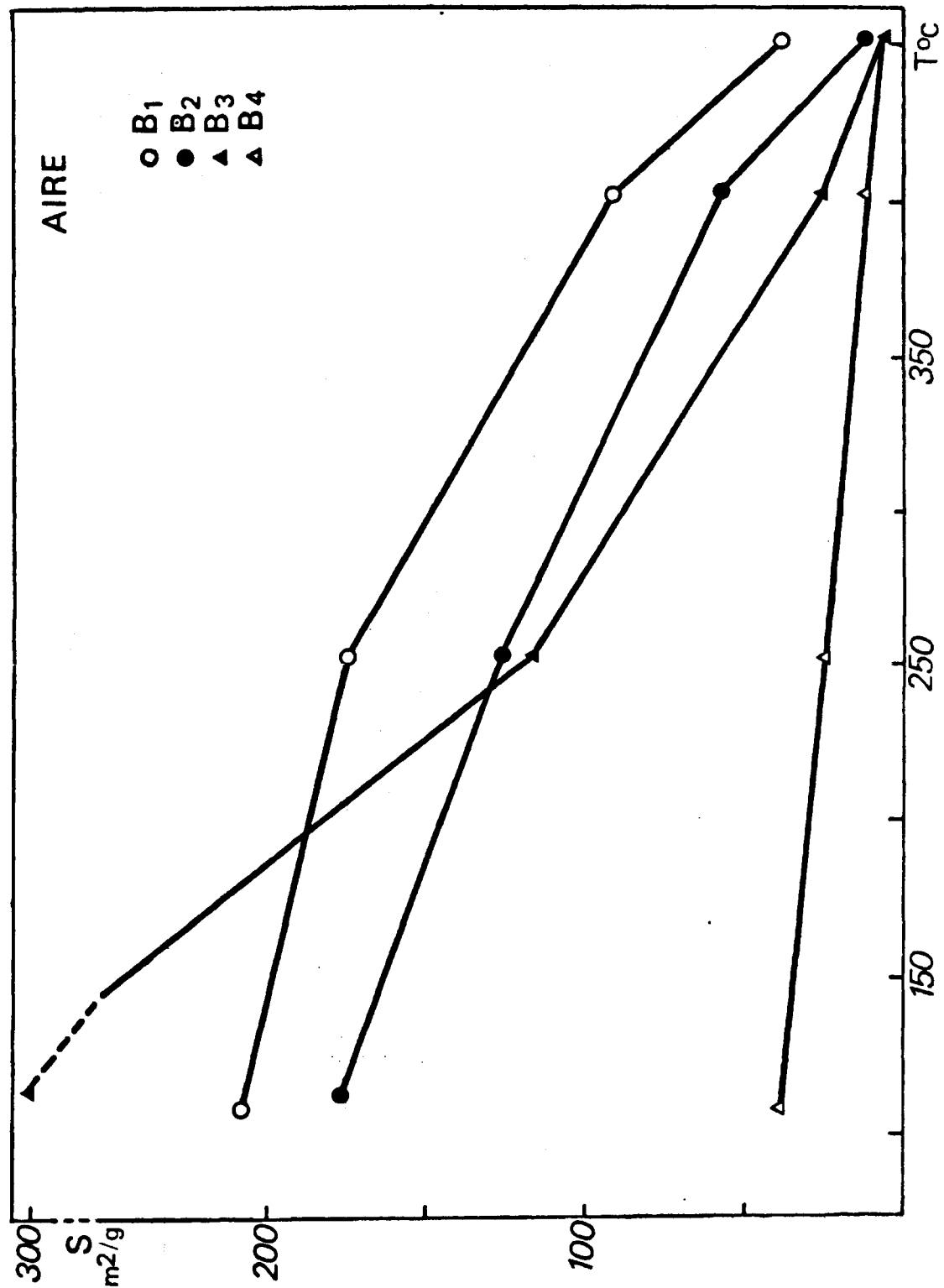


Figura 61.- Superficie específica en función de la temperatura. Serie B (aire)

Tabla XXI

Variación de la superficie específica con el tratamiento térmico al aire y bajo vacío (Temp. 105°C)

<u>Muestra</u>	<u>Aire</u>	<u>Vacío</u>	<u>Diferencia</u>
A-1	9,8	14,9	5,1
A-2	249	273	24
A-3	176	199	23
B-1	208	302	94
B-2	176	276	100
B-3	298	300	20
B-4	38	98	60

aumenta al hacer la temperatura en las muestras obtenidas por hidrólisis del  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  y se hace más pequeña en las preparadas a partir de los alcoholatos de circonio.

La inspección de la tabla VII permite apreciar que en la mayoría de las muestras la aparición de fasés cristalinas detectables mediante rayos X se retrasa hasta los 300°C. No parece pues, pueda establecerse a la vista de estos resultados una correlación entre superficie específica y cristalización del óxido en la gama de temperaturas ensayadas. Las investigaciones de TEICHNER y cal sobre aerogeles de óxido de circonio ponen de manifiesto igualmente, la aparición de una fase monoclinica de óxido de circonio a partir de los 400°C, pero a diferencia de lo encontrado por nosotros, el tratamiento térmico al aire produce en estos materiales una pérdida de superficie específica más importante que la originada por el tratamiento a vacío a la misma temperatura. Es de observar que las particularidades de la textura de los aerogeles son distintas de las de los xerogeles, debido a

las especiales condiciones de preparación, por lo que dichas sustancias no son estrictamente comparables, desde el punto de vista de su comportamiento frente a la sinterización.

### V.2.b. Distribución de radios de poros

En las figuras 28 a 33 se han representado las curvas acumulativas y diferenciales de volúmenes de poros de los xerogeles A-1, A-2 y A-3 y de los resultantes del tratamiento térmico de éstos a 450°C. (Muestras A-1<sub>450</sub>, A-2<sub>450</sub> y A-3<sub>400</sub>).

Como era de preveer, de acuerdo con la forma de las isothermas de adsorción-desorción, (figuras 14 a 21) la distribución de radios de poros es heterogénea en todos los casos. La muestra A-1, con un bucle de histéresis muy acusado a  $p/p_0=0,85$  presenta dos máximos en la distribución de radios, uno para  $\bar{r}_p = 25$  y otro a  $\bar{r}_p = 112$ , valores que se corresponden bien con los de  $r_p$  para los que se producen dos cambios de pendiente en la curva acumulativa de poros. El examen de esta prueba muestra que la fracción de volumen total de poros que representan las cavidades de radio superior al segundo máximo de la curva de distribución es de un 63% mientras que los poro con radio inferior al de primer máximo representan tan solo un 13%. Aunque el primer máximo es más acusado que el segundo, su contribución al volumen total de poros es menos significativo, como patentizan estos números.

Las muestras A-2 y A-3 presentan sendas curvas acumulativas de volúmenes de poros con una pequeña inflexión hacia los 25 Å, que se corresponden con la presencia de un máximo relativamente acusado y de base muy estrecha en la curva diferencial de volúmenes de poros (figuras 30 y 31).

Análogamente a lo observado en la muestra A-1, en las A-2 y A-3, los poros de  $r_p < 30 \text{ \AA}$  representan solo una pequeña fracción, del orden del 10%, de la porosidad total, por lo que la distribución, según se deduce de la curva acumulativa, es de tipo heterogéneo, sin un dominio preferencial de porosidad. Cuantitativamente, sin embargo, las muestras A-2 y A-3 presentan un volumen de poros mucho más importante que la A-1. El examen de las isothermas de adsorción de estas muestras (figuras 16 y 18) corrobora las conclusiones anteriores, en el sentido de la existencia de una amplia distribución de diámetros de poros en el material, sin predominio de una porosidad concreta.

Cabría esperar incluso, que los estrechos máximos observados en la región de los  $25 \text{ \AA}$ , son más aparentes que reales y debidos probablemente, a la dispersión de los puntos representativos de los cocientes diferenciales  $\Delta v / \Delta r$  muy sensibles a las pequeñas variaciones de volumen desorvido.

Las curvas correspondientes a los xerogeles A-1, A-2 y A-3 tratadas a  $450^\circ\text{C}$  (figuras 29, 31 y 33) muestran en su conjunto, características análogas a las de las muestras previamente estudiadas, acusando aún más los matices diferenciales.

En particular, la muestra A-1<sub>450</sub> presenta una distribución caracterizada por la presencia de pequeños poros (del orden de  $20 \text{ \AA}$ ) y una amplia gama de poros de diámetros que van hasta los  $300 \text{ \AA}$  y que representa la mayor parte del volumen de poros total.

Para hacer un análisis preparativo de las características texturales de los materiales en estudio y del efecto del tratamiento térmico de los mismos, se ha resumido en



las tablas XII y XIII los parámetros más representativos de la textura de las diferentes muestras.

Puede observarse en primer lugar que el volumen de poros (en  $\text{cm}^3/\text{gr}$ ) de las muestras de la Serie A (tabla 22) es reducido en todos los casos y no se altera sensiblemente por el tratamiento térmico a diferencia de los que sucede con la superficie específica que experimenta una reducción sensible. Por otro lado, el volumen de poros determinado a partir del nitrógeno adsorbido a  $p/p_0 = 0,95$  es siempre superior al que se obtiene sumando los incrementos  $\Delta V_p$  en la curva de distribución, con la sola excepción de la muestra A-2<sub>105</sub> para la que ambos valores coinciden bien. Esto indica la presencia en los xerogeles de poros de radio inferior a  $15 \text{ \AA}$  en los que queda retenido por condensación una parte apreciable del nitrógeno adsorbido. Como en método de cálculo pierde su significación para radios de poros inferiores al valor consiguado, debido a las limitaciones de la ecuación de KELVIN, la fracción de volumen de poros de radio inferior a dicho valor no entra en el cómputo y  $\sum V_p$  debe ser inferior al volumen experimental determinado sobre la isoterma. La falta de concordancia entre  $V_p$  y  $\sum V_p$  implica, asimismo, la de las áreas correspondientes  $S_{\text{BET}}$  y  $\sum A_p$  como se aprecia en la tabla XXII, si bien las diferencias observadas en algunas de las muestras caen dentro del límite de error del método. La mejor coincidencia que se observa en la muestra A-1 cabe atribuirle a la peculiar textura del xerogel, caracterizada como se infiere de la curva de distribución de radios de poros por un máximo de amplia base en la región de los  $100 \text{ \AA}$ , que se traduce por una isoterma de adsorción de tipo IV, la más adecuada, sin duda, para la clase de cálculos que nos ocupa.

La comparación del radio más frecuente de la distribución con el valor medio,  $\bar{r} = \frac{2V}{S}$ , para los diferentes

Tabla XXII

Características texturales de las muestras A-1, A-2 y A-3 y de las A-1<sub>450</sub>, A-2<sub>450</sub> y A-3<sub>450</sub> obtenidas por tratamiento térmico de las primeras a 450°C

Muestra	S(m <sup>2</sup> /g)		Volumen de Poros		RP en el max.	$\bar{R}P$	$\sum V_P$	$V_P$
	B.E.T.	LAP	cm <sup>3</sup> /g N <sub>2</sub> (TPN)	cm <sup>2</sup> /g				
			a P/P <sub>0</sub> = 0,95	a P/P <sub>0</sub> = 0,95				
A-1	15	10	29,5	0,046	25-110	61	28,5	0,044
A-2	272	188	130	0,208	13	15	67,9	0,105
A-3	199	223	115	0,179	15	18	59,2	0,092
A-1 <sub>450</sub>	13	36	24	0,037	10	57	15,5	0,024
A-2 <sub>450</sub>	256	211	135	0,210	18	16	66,1	0,103
A-3 <sub>450</sub>	163	211	110	0,172	17	21	63,8	0,099

xerogeles, muestra que la concordancia es, en general, buena. Es de destacar, sin embargo, que, como se infiere de las curvas acumulativas de poros, los poros que poseen el radio más frecuentes no son los que contribuyen al volumen total de poros en mayor proporción, por lo que cabía esperar valores más altos para  $\bar{r}$ . Dado, por otra parte, el volumen de poros relativamente reducido de los xerogeles, es lógico pensar que una parte importante del nitrógeno adsorbido a cada presión de equilibrio, proceda de la multicapa formada sobre la superficie externa, y no solamente, de la condensación capilar. Como la relación  $\bar{r} = \frac{2V}{S}$  es sólo válida cuando S corresponde a la superficie externa de los capilares, supuestos cilíndricos, cuanto más importante sea la contribución de la superficie externa a la total, más pequeño será el valor aparente del radio medio de poros. Debido a ello, el tratamiento térmico, parece no afectar sensiblemente al radio medio de poros y sí, en cambio, a la superficie específica.

Observaciones análogas cabe hacer a la textura de las muestras de la Serie B y a su modificación con el tratamiento térmico, (Tabla XXIII). Es de destacar, en particular, la presencia de más de un máximo en las curvas de distribución de radios de poros, por lo que la alteración de la textura por efecto de la deshidratación del material es más compleja de discutir. El aspecto más decisivo, es sin duda, la brusca disminución de la superficie específica que sugiere que la estructura interna de estos xerogeles es menos resistentes que la de los geles de la Serie A. Esta suposición viene apoyada, asimismo, por la relativa contracción del volumen de poros, que podría deberse a un proceso de transporte y deposición del material sobre los intersticios de las partículas que provocarían su sinterización, con la consiguiente pérdida de superficie.

Tabla XXIII

Características texturales de las muestras B-1, B-2, B-3 y B-4 y de las B-1<sub>450</sub>, B-3<sub>450</sub> y B-4<sub>450</sub> obtenidas por tratamiento térmico de las primeras a 450°C

Muestra	S(m <sup>2</sup> /g)		Volumen de Poros		RP en el max.	RP	ΣV <sub>P</sub>	V <sub>P</sub>
	B.E.T.	ΣAP	cm <sup>3</sup> /g N <sub>2</sub> (TPN)	cm <sup>e</sup> /g				
			a P/P <sub>0</sub> = 0,95	a P/P <sub>0</sub> = 0,95				
B-1	302	275	106,9	0,166	125	11	33,45	0,052
B-2	276	233	123,3	0,192	20-112	13	73,11	0,1114
B-3	300	328	146,1	0,227	18-47	15	86,62	0,135
B-4	98	53	112,0	0,174	25-65	35	129,66	0,202
B-1 <sub>450</sub>	43	42	26,0	0,040	50-301	18	22-89	0,035
B-2 <sub>450</sub>	16	24	52,2	0,081	35	101	68,01	0,106
B-3 <sub>450</sub>	45	31	52,1	0,081	28	36	60,16	0,093
B-4 <sub>450</sub>	10	8,6	32,0	0,050	20-110	99	36,43	0,056

V.2.c. Mecanismo de la alteración de la textura de los xerogeles.

Los datos que anteceden ponen de manifiesto, que la modificación de la textura de los xerogeles de óxido de circonio por efecto del tratamiento térmico consiste, fundamentalmente en la reducción de su superficie específica; a este fenómeno se suma, en el caso de los materiales de la Serie B (los preparados por hidrólisis de los alcohóxidos de circonio) una disminución relativamente poco importante del volumen de poros.

Los xerogeles están constituidos como es sabido por agregados poco densos de partículas pequeñas de contorno irregular y constituyen un sistema termodinámicamente inestable a causa de su elevada energía superficial. De una manera parecida a lo que sucede en los líquidos las regiones de mínima energía se encuentran en las zonas de contacto entre las partículas en las que el radio de curvatura de la superficie cóncava es más pequeña. Puede suponerse con fundamento, por tanto, que cualquier proceso de transporte de materia tenderá a depositar ésta, de preferencia, en dichas regiones, soldando las partículas entre sí y disminuyendo la superficie específica del material.

Aunque con los datos de que se dispone no es posible dilucidar sin ambigüedad los mecanismos de transporte de materia que son responsables de la desactivación del serogel, la consideración de los resultados que anteceden permite obtener alguna información a cerca de los factores que parecen tener una influencia más decisiva en el proceso de alteración de la textura de los distintos materiales.

Dadas las características de las sustancias en

estudio cabe pensar que a las temperaturas ensayadas unidamente los fenómenos de difusión de superficie y transporte por evaporación-condensación son los que pueden jugar un papel significativo en el proceso de sinterización.

Para que, los átomos de la superficie de un sólido puedan adquirir suficiente movilidad como para distinguir la temperatura de éste debe ser superior a  $0,3 T_m$ , siendo  $T_m$  la temperatura TAMMAN o temperatura del punto de fusión de la sustancia en °K. La emigración, de defectos reticulares que caracterizan a la difusión de volumen exige temperaturas de hasta  $0,5$  ó  $0,6 T_m$ . Para un óxido de circonio con  $P_F=2700^\circ\text{C}$  la temperatura que sería necesaria alcanzar para que se iniciasen los procesos de incisión de superficie sería del orden de los  $630^\circ\text{C}$  y para que operase la difusión de volumen, se necesitaría subir hasta los  $1200^\circ\text{C}$ . Estas temperaturas son mucho más altas que las utilizadas en nuestro trabajo, forzosamente limitadas por la resistencia mecánica del vidrio de los portamuestras donde se realiza el tratamiento a vacío.

Cuando se inicia la deshidratación del xerogel de óxido de circonio, sin embargo, este contiene todavía una cantidad de agua que oscila alrededor de dos moléculas por mol agua que pierde a lo largo del tratamiento térmico por debajo de los  $550^\circ\text{C}$ ; esta temperatura, que corresponde a la descomposición del sistema  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , puede de alguna manera asimilarse a la temperatura de fusión de dicho sistema. En este supuesto, la temperatura necesaria para que se inicien los procesos de difusión de superficie se sitúa alrededor de los  $150^\circ\text{C}$ , y por consiguiente, por debajo de la utilizada en los tratamientos térmicos. La presencia de vapor de agua debido a la descomposición del óxido hidratado favorece igualmente a la difusión, disminuyendo la energía de activación de la misma. Como hemos indicado más arriba, la presión de vapor en

una superficie cóncava es inferior a la de una superficie convexa a la misma temperatura y ello favorece igualmente el transporte de materia desde la segunda a la primera por un proceso de evaporación-condensación que conducirá a una densificación del material consecuencia de la disminución de su volumen de poros.

Tanto el proceso de difusión de superficie como el de transporte en la fase vapor (evaporación-condensación) pueden dar lugar a la formación de aglomerados de partículas primarias mediante el establecimiento de contactos intermoleculares, con la consiguiente reducción de la superficies específica; pero el segundo proceso operaría preferentemente de forma más selectiva rellenando los poros por deposición de materia en las paredes internas de estos, o en las superficies cóncavas de los contactos interparticulares.

Para obtener información a cerca de cual de estos procesos puede considerarse como predominante, conviene analizar los valores que la relación  $S/V$  toma en las muestras originales y en las tratadas. Considerando los poros como los intersticios vacíos que quedan entre las partículas primarias del gel se puede demostrar por simple argumentos geométricos que el área interna de aquellos debe decrecer más lentamente que su volumen, al disminuir el radio de los mismos como consecuencia de la deposición de materia sobre sus paredes. Cabe esperar, por consiguiente, que si el proceso de transporte en fase de vapor predomina sobre el de difusión de superficie, el progresivo relleno de los poros se traduciría en un aumento de la relación  $S/V$ , mientras que si el mecanismo determinante de la sinterización es la soldadura de las partículas y la formación de aglomerados con disminución acusada de la superficie externa la razón  $S/V$  debe decrecer en las muestras tratadas.

En la tabla XXIV se dan los valores de  $S/V$  para las

distintas muestras, que se han calculado a partir de magnitudes experimentales sin supuestos previos a cerca de la forma de los poros.

Tabla XXIV

Modificación de la relación S/V para los distintos materiales con el tratamiento térmico.

	<u>S/V.10<sup>-2</sup></u>		<u>S/V.10<sup>-2</sup></u>
A-1 <sub>105</sub>	3,2	B-1 <sub>105</sub>	19,4
A-1 <sub>405</sub>	3,5	B-1 <sub>450</sub>	1,03
A-2 <sub>105</sub>	13,5	B-2 <sub>105</sub>	15,2
A-2 <sub>405</sub>	12,0	B-2 <sub>450</sub>	1,6
A-3 <sub>105</sub>	11,1	B-3 <sub>105</sub>	13,6
A-3 <sub>405</sub>	8,9	B-3 <sub>450</sub>	5,9
		B-4 <sub>105</sub>	6,3
		B-4 <sub>450</sub>	1,9

Puede observarse que en las muestras de la Serie A, la relación S/V varía poco con el tratamiento térmico, lo que sugiere que ambos mecanismos (difusión de superficie y transporte en fase vapor) actúa conjuntamente, disminuyendo al mismo tiempo la superficie y el volumen de poros, de los xerogeles. Es preciso destacar que la unión de las partículas primarias da lugar a nueva porosidad, que compensa en parte la que desaparece durante el proceso de sinterización. En la muestra de la Serie B, en cambio, la razón S/V disminuye acusadamente, mientras que el volumen de poros lo hace en mucha menor cuantía. Este hecho podría interpretarse en el sentido de que los procesos de difusión superficial actúan



de preferencia, produciendo una aglomeración importante de las partículas con pérdida de la superficie accesible del material.

Quizás la consecuencia más importante que puede obtenerse de los resultados examinados sea que los xerogeles preparados por hidrólisis de los alcoholatos de circonio presentan una textura mucho menos rígida que los obtenidos hidrolizando el  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  en presencia de los mismo alcoholes.

Como se vio en el apartado V.1.b, el producto sólido obtenido en todos los casos correspondería a un oxihidróxido de circonio hidratado. Salvando las diferencias de comportamiento que pudieran deberse al distinto grado de polimerización alcanzado por los iones complejos de circonio durante el proceso de lavado del hidrogel, lo que es difícilmente controlable, caba esperar que la naturaleza del alcohol presente en el medio reaccional ya sea como disolvente o como aditivo resultante de la hidrólisis del alcoholato de circonio, influya notablemente en las propiedades de superficie de los xerogeles estudiados.

ALEXANDER y JOHNSON suponen que el líquido que llena los capilares de un sólido se encuentra bajo tensión que transmite a las paredes del capilar cuando es desalojado de los mismos mediante succión. Cabe esperar que cuanto mayor sea la tensión superficial del líquido mayor será el efecto de colapsamiento de la textura durante la desecación del gel. Los resultados encontrados por nosotros confirman plenamente esta suposición. La muestra A-1, preparada en medio acuoso, es la que presenta la superficie específica más baj. En las otras muestras, el área superficial del material desecado a  $105^\circ\text{C}$ , varía en sentido inverso a como lo hace la tensión superficial del alcohol empleado como medio reaccional, o resultante de la hidrólisis del circonato, como puede verse en la tabla XXV.

Tabla XXV

Superficie específica y tensión superficial del medio de reacción

<u>Muestra</u>	<u>Medio de reacción</u>	<u>Tens.sup. dinas/cm.</u>	<u>Sup.esp. m<sup>2</sup>/g.</u>
A-1	H <sub>2</sub> O	78,75	15
A-2	propanol-n	23,8	273
A-3	butanol-n	26,2	199
B-1	propanol-n	23,8	302
B-3	"	"	300
B-2	butanol	26,2	276
B-4	"	"	98

Parece pues claro, que el efecto del agua retenida en los capilares del xerogel afecta negativamente a la ulterior evolución de la textura de éste. Como consecuencia del mecanismo físico indicado, con independencia de que al mismo tiempo favorezca la transformación del oxidróxido amorfo hacia alguna de las formas cristalinas estables en las condiciones de la experiencia.

La mayor o menor cristalinidad del xerogel, como decíamos más arriba, no parece sin embargo, que guarde una relación directa con la superficie específica del mismo, posiblemente porque el tamaño de los gérmenes cristalinos es de 1 a 2 órdenes de magnitud más pequeños que el necesario para producir una alteración de la textura del sólido.



## **VI. CONCLUSIONES**



En la presente memoria se estudian las propiedades de superficie y las transformaciones de fase en xerogeles de oxihidróxido de circonio preparadas por diferentes métodos con el fin de obtener información acerca de la influencia de las condiciones de obtención en las modificaciones ulteriores de su textura por efecto del tratamiento térmico.

La consideración del conjunto de resultados logrados nos ha llevado a establecer las siguientes conclusiones:

1. La relación  $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$  en los xerogeles de óxido de circonio hidratado obtenidos varía con el método de preparación. El estudio de los datos de difracción de Rayos X, absorción en el infrarrojo y análisis termogravimétrico y térmico diferencial sugiere que estas sustancias tienen una composición que puede expresarse por la fórmula  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  en donde X puede variar de unos a otros, según las particulares condiciones de preparación.
2. Los xerogeles de óxido hidratado de circonio presentan carácter amorfo cuando la temperatura del tratamiento térmico es inferior a  $300^\circ\text{C}$ . Por encima de  $300^\circ\text{C}$  la fase amorfa cristaliza en alguna de las formas tetragonal, cúbica o monoclinica dependiendo del método de preparación seguido y del envejecimiento del hidrogel.

En particular, la existencia de la modificación cúbica a temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$  y su transformación en la forma monoclinica, en ausencia de cantidades apreciables de cationes estabilizadores no había sido descrita en la bibliografía y reviste a nuestro juicio gran interés.

3. El ATD pone de manifiesto la existencia de las transformaciones de fase en los xerogeles de oxihidróxido de circonio: una a  $280^\circ\text{C}$  que corresponde a la cristalización de la fase amorfa en alguna de las modificaciones cristalinas, tetra-

gonal o cúbica y otra a 430°C que puede indentificarse como el tránsito entre dos modificaciones cristalinas. Los resultados obtenidos parecen indicar que la presencia de propanol (ya sea como medio de reacción o como producto de la hidrólisis del propilato de circonio) favorece la transformación en la forma cúbica, mientras que el alcohol butílico parece hacerlo hacia la modificación monoclinica.

4. La energía de activación del proceso de deshidratación de los xerogeles de oxihidróxido de circonio, determinada a partir del termograma por el método de FREEMAN y CARROLL, resulta ser prácticamente igual para todas las muestras (4,23 Kcal/mol) lo que sugiere que las moléculas de agua ocupan posiciones de igual energía en los distintos sólidos con independencia del método de preparación seguido.
5. La superficie específica de los xerogeles preparados por hidrólisis del tetracloruro de circonio en presencia de alcohol propílico o butílico o por hidrólisis de los correspondientes alcoholatos con la cantidad estequiométrica de agua, es siempre más elevada que la del gel obtenido hidrolizando el  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  en medio acuoso con adición de amoníaco.
6. El tratamiento térmico a vacío produce una disminución más acusada de la superficie específica de las muestras obtenidas por hidrólisis del  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  en medio acuoso que en las obtenidas a partir de los alcoholatos de circonio, mientras que se observa el efecto contrario cuando el tratamiento se lleva a cabo a la presión atmosférica.
7. La modificación de la textura de los xerogeles de óxido hidratado de circonio durante el tratamiento térmico consiste, fundamentalmente, en la reducción de su superficie específica, quedando relativamente inalterado su volumen de poros. Los datos de que se dispone sugieren que el fenómeno

no de sinterización viene determinado por la acción simultánea de los mecanismos de transporte denominados difusión de superficie y evaporación-condensación (transporte en fase vapor). El primero de estos mecanismos que opera a temperaturas entre 0,3 y 0,4  $T_m$ , tiende a producir la aglomeración de las partículas primarias para formar micelas de mayores dimensiones con notable disminución de la superficie específica, mientras que el segundo conduciría a una disminución del volumen de poros al depositar materia sobre las paredes cóncavas de éstos, como consecuencia del juego de las tensiones de vapor relativas de las superficies cóncavas y convexas del sistema de partículas.

8. En los xerogeles obtenidos por hidrólisis del  $Cl_4Zr$  en medio acuoso o alcohólico los valores de la relación superficie específica /volumen de poros en las muestras de secadas a 105°C y en las tratadas a 450°C sugiere que los dos mecanismos de transporte de materia citados operan equilibradamente mientras que en los xerogeles obtenidos a partir de los alcohólos de circonio el segundo mecanismo de transporte predomina sobre el primero conduciendo a valores muy bajos de la razón  $S/V$  en las muestras tratadas.
9. El proceso de deshidratación del hidrogel conduce en todos los casos a una degradación de la textura inicial como consecuencia de la presión a que se encuentran sometidas las paredes de los capilares por efecto de la tensión superficial del líquido que las llena. Esto nos hizo suponer que utilizando como medios de reacción líquidos orgánicos de diferente tensión superficial la alteración que experimentase la textura del gel durante su desecación sería tanto más profunda cuanto más elevada fuese la tensión superficial de aquellas.

Los resultados obtenidos confirman esta hipótesis al encontrarse que en todos los casos los xerogeles obteni



dos por desecación del hidrogel presentan la superficie específica más baja, mientras que los geles que fueron preparados en presencia de alcohol propílico o butílico poseen áreas superficiales cuyo valor varía en sentido inverso al de la tensión superficial del alcohol correspondiente.

## VII. BIBLIOGRAFIA



## I. INTRODUCCION

- (1) HUTTIG, G.F.: *Monatsh*, 78, 177 (1948)
- (2) TOPCHIEVA, K.V.: *Uchemye Zapiski, Moskou. Gosudarst Univ. im M.V. Lomonosou*, 174, 75 (1955) (C.A. 51, 5522-U, (1957))
- (3) MIESSEROV, K.G.: *Doklady Akad. Nank (URSS)*, 91, 553 (1953) (C.A. 48, 305-g (1954))
- (4) MILLS, G.A., BOEDECKER, E.R. y OBLAD, A.G.: *J.A.C.S.*, 72, 1554 (1950)
- (5) BITEPAZA, Y.N.: *J. Gem. Chem. (URSS)*, 17, 199 (1947) (C.A. 42, 21 i, (1948))
- (6) KALIKO, M.A., NIKITIN, YN.S. y FEDOTOVA, T.R.: *Inorg. Fiz. Khim. XXXIII*, no 4 (1959)
- (7) JHONSON, O.: *Phys. Chem.*, 59, 827 (1955)
- (8) NEIMARK, S.E. y SHEINFAIN, R.Y.: *K. Zhur*, 15, 145 (1953)
- (9) KISTLER, S.S.: *J. Phys. Chem.*, 36, 52 (1932)
- (10) VICARINI, M.A., NICOLAON, G.A. y TEICHNER, S.J.: *Bulletin de la Societ  Chimique de France* (1970) no 5, pag. 1651.
- (11) TEICHNER, S.J., VICARINI, M.A., NICOLAON, G.A.: *Bull. Soc. Chim.*, (1970) pag. 431
- (12) RYLAND, L.B., TACUELE, H.W. y NORTON WILSON, J.: "Catalysis", VII, Reinhold Pub. Co. New York, 1960, pag. 51.

## II.-METODOS EXPERIMENTALES

- (13) NEIHARK, S.E. y SHEINFAIN, R.Y.: *K. Zhur.*, 15, 145 (1953)
- (14) KISTLER, S.S.: *J. Phys. Chem.*, 36, 52 (1932)
- (15) BRADLEY, D.C. y WARDLAW, W.: *J. Chem. Soc.*, 62, 280 (1951)
- (16) CHUKHLANTSEV, V.G. y GALKIN, Yn.M.: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 14, 2 (1969)
- (17) HAZDIYASNI, K.S., LYNCH, C.T. y SMITH, J.S.: *Journal of the American Ceramic Society*, 48, 372 (1964)
- (18) BRADLEY, D.C., ABD-EL HALIM, F.M., SADER, E.A. y WARDLAW, W.: *J. Chem. Soc.* 2032 (1952)

- (19) RIJNTEN, H. Th.: "Formation, preparation and properties of hidrons Zirconia", en "Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalysts". Ed. B.G. Linsin. Academic Press, London (1970)
- (20) YARDLEY, R.: *Min. Hag.* 21, 168 (1926)
- (21) STUKER, J. y COLLONZES, R.: *Compt. Rend.* 244, 83 (1957)
- (22) COHN, W.M., TOLKDORF, S.: *Z. Physik. Chem.* 8, 331 (1930)
- (23) RUFF, O. y EBERT F.: *Z. Anorg. Ch.* 180, 19 (1929)
- (24) CLARK, G.L. y REYNOLDS, D.H.: *Ind. Enggn. Chem.* 29, 711 (1937)
- (25) VEGARD : *Phyl. Mag* (6), 32, 65 (1916)
- (26) CULLONGH, J.D.Mc. y TRUEBLOOD, R.N.: *Acta Cryst.* 12, 50 (1959)
- (27) ADAM, J. y ROGERS, H.D.: *Acta Cryst*, 12, 951 (1959)
- (28) GLEMSER, O.: *Angem. Chem.* 73, 785 (1961)
- (29) DÉHNICKE, K. y MEYER, K.U.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331, 121 (1964).
- (30) HERBERG, G.: "Molecular spectra and Molecular Structure" Van Nostrand, New Jersey (1945)
- (31) ALARIO FRANCO, M.A.: *Tesis Doctoral, Universidad de Madrid* (1970)
- (32) CASARES, J. y CASARES, R.: "Tratado de análisis químico" Madrid (1963)

### III. EVOLUCION DE LA TEXTURA

- (33) BRUNAUER, S. COPELAND, L.E. y KANTRO, D.L.: "B.E.T. Surface areas; methods and interpretations" en "The solid-gas interfase". Vol. I pag. 413, Ed. E.A. Flood. Marcel Dekker Inc. New York (1966)
- (34) EMMETT, P.H.: "Catalysis", J. Reinhold Pub. Co. New York (1954)
- (35) BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E.: *J.A.C.S.* 60, 600 (1938)
- (36) EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.: *J.A.C.S.*, 59, 1553 (1937)
- (37) WHEELER, A.: "Catalysis" Vol.II. Reinhold Pub. Co. New York (1955)

- (38) BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. y HALENDA, P.H.: *J.A.C.S.* 73, 373 (1951)
- (39) PIERCE, C.: *J. Phys. Chem.* 57, 149 (1953)
- (40) HALSEY, G.D.: *J. Chem. Phys.* 16, 931 (1948)
- (41) MONTARNAL, R.: *J. de Physique et du Radium* 14, 732 (1953)
- (42) LANGMUIR, I.: *J.A.C.S.*, 38, 2221 (1946)
- (43) LANGMUIR, I.: *J.A.C.S.*, 39, 1848 (1947)
- (44) LANGMUIR, I.: *J.A.C.S.*, 40, 1361 (1948)
- (45) ANDERSON, J.S.: *Z. Physik Chem. (Leipzig)* 88, 191-228 (1914)
- (46) JAKOBS, P.W.M. y TOMPRINS, F.C., GARNER, W.E.: "*Chemistry of the solid state*". Butterworths Sci. Pub. London (1955).
- (47) BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S. y TELLER, E.: *J.A.C.S.*, 62, 1723 (1940)
- (48) MATA ARJONA, A.: *Tesis Doctoral*, Granada, 1960.
- (49) BRUNAUER, S., MEMMETT, P. y TELLER, E.: *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 309, (1938)
- (50) IMELIK, B. y FRANCOIS ROSSETTI, J.: *Bull. Soc. Chim. France* 153 (1957)
- (51) VICARINI, M.A., NICOLAON, G.A. y TEICHNER, S.J.: *Bull. Soc. Chim. France*, no 5, 1651 (1970)
- (52) GREGG, S.J.: "*The surface chemistry of solids*", 2<sup>nd</sup> Ed. cap. 7 Chapman & Hall Ltd. London (1968)

#### IV. ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATACION

- (53) FREEMAN, C.S. y CARROLL, B.: *J. Phys. Chem.* 62, 394 (1958)
- (54) DELLYES, R.: *J. Chem. Phys.* 60, 7-8, 1008 (1963)
- (55) GREGG, S.J. y WINSOR, G.W.: *Trans. Faraday Soc.* 48, 63 (1952)
- (56) HAMPEL, K.L.: *Z. Physik. Chemie. A.* 187, 43, 43-57 y 235-49 (1940)

## V. DISCUSSION

- (57) GAMBEY, F. y CHAUDRON, G.: *Chimie et Industrie*, 25, 453 (1931)
- (58) TROMBE, F. y FOEX, M.: *Metaux, Corrosion Industrie*, no 367, 126 (1956)
- (59) CHALMIN, R.: *Compt. Rend.* 236, 1785 (1953)
- (60) COHN, W.H.: *Keram Rdsch.* 38, 721, 753 (1930)
- (61) TROMBE, F., FOEX, M. y WYART, J.: *Compt. Rend.* 233, - 172 (1951)
- (62) MURRAG, P. y ALLISON, E.B.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 53 335 (1954)
- (63) WOLTEN, G.H.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4772 (1958)
- (64) CHARLESBY, A.: *Acta Met.* 1, 340 (1953)
- (65) WITTEIS, Mc. y SHERILL, F.A.: *J. Appl. Phys.* 27, 643, - (1956)
- (66) CHURHIANTCHEV, U.G., y GALKIN, In.: *Rum. J. Inorg. Chem. (England)* 14 (2) (1969)
- (67) PASSERINI, L.: *Gazz* 60, 762-76 (1930)
- (68) GELLER, R.F., YAVORSKY, P.J.: *J. Res. Mat. Burr. Stand* 35, 87-100 (1945)
- (69) ZAITSEV, L.M.: *Russ. J. Inorg. Chem.* 7, 409 (1962)
- (70) ERMOLENRO, N.F. y MITSUL, G.P.: *Khim Navuk* 3, 93-6 (1968)
- (71) LIVAGE, J. VIVIEN, D. y MAZIERES, C.: *J. Dir. Doc. France*, 39-45 (1969)
- (72) GILMAN, W.S.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 46, 593 (1967)
- (73) ZUBANKOV, V.N.: *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater* 5, 88 (1969)
- (74) PALOVA, V.V.: *Izv. Vyssu. Ucheb. Zaved, Tsvet Met.* 10, 75 (1967)
- (75) KAINARSKII, I.S.: *Poroch. Met.* 7, 24 (1967)
- (76) KAINARSKII, I.S.: *Ognenpony* 32, 39 (1967)
- (77) DIMITRENCO, V.E., LANIN, A.A.: *Raschet, Konstruirovanie Issled. Obandovaniya Proizvod Toka* 2, 304 (1969)

- (78) KAWASHIMA Chihiro: *Seikei Daigaku Rogakubu Rogaku Hororu* 10, 875 (1970)
- (79) DOW EHITNEY, E.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 3 (1970)
- (80) LESNIKOVICH, A.I.: *Vestsi Akad Navuk Bekarus SSR. Ser klinn Navuk* 4, 46 (1971).